ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 23 JUIN 1913.

PRÉSIDENCE DE M. F. GUYON.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts** adresse ampliation du Décret qui porte approbation de l'élection que l'Académie a faite de M. *Antoine-Alfred-Arnaud-Xavier-Louis, comte de Gramont*, pour occuper, dans la Section des Académiciens libres, la place vacante par le décès de M. *Alfred Picard*.

Il est donné lecture de ce Décret.

Sur l'invitation de M. le Président, M. **Arnaud de Gramont** prend place parmi ses Confrères.

M. **d'Arsonval** s'exprime en ces termes :

Les *Comptes rendus du deuxième Congrès national du Froid* qui fut tenu dernièrement à Toulouse, en septembre dernier, viennent d'être publiés par l'Association française du Froid.

Les deux Volumes qu'ils constituent sont la preuve palpable du succès de cette manifestation; les organisateurs eux-mêmes l'avaient espérée belle, mais ils n'avaient pas osé croire qu'elle attesterait aussi nettement les heureux résultats de la propagande menée en France depuis quelques années à ce sujet.

Rarement le bureau d'un Congrès, uniquement national, eut à classer autant de Rapports et de Communications; ceux-ci présentaient une infinie variété, et si certains d'entre eux ont trait à des sujets purement scientifiques,

d'autres, les plus nombreux, se rapportant à l'industrie, à l'agriculture, au commerce, ont un caractère essentiellement pratique.

Ces Rapports ont été répartis entre six sections.

Le froid, en effet, à peine domestiqué, a envahi à peu près toutes les branches de l'activité humaine.

La première Section du Congrès, présidée par M. d'Arsonval, a discuté les progrès accomplis dans la construction et dans la conduite des divers générateurs de froid. D'ailleurs, si ces questions y furent traitées par des savants et professeurs, comme MM. Sabatier, Mathias et Marchis, les constructeurs et les ingénieurs ne dédaignèrent pas y apporter une vaste documentation; des nombreux Rapports ont été présentés par MM. Maurice Leblanc, Juppont et Castéra.

Parmi les Communications les plus intéressantes se trouvent :

1. Une Communication de MM. Mathias, Kamerlingh Onnes et Crommelin, donnant le résultat de leurs recherches sur le diamètre de la courbe et la densité de l'argon. L'intérêt de cette étude était de constater que l'argon, premier corps monoatomique étudié en détail, obéissait à la loi du diamètre rectiligne comme les corps à molécules polyatomiques. Les recherches entreprises pour cette vérification ont été faites à des températures comprises entre — 125°C. et — 191°C.

2. M. Mathias a présenté quelques réflexions sur les états correspondants où il insistait sur la nécessité de fixer la terminologie en cours; à cet égard ce travail constitue un excellent Mémoire d'exposition et d'enseignement.

3. M. Moulin, Maître de conférences à la Faculté des Sciences de Besançon, et M. Vandoni ont donné la discussion d'un dispositif nouveau préconisé pour réduire le prix de revient de l'anhydride sulfureux liquide. Ce dispositif consiste : 1° à comprimer sous une pression suffisante le gaz sulfureux; 2° à le refroidir à une température convenable; 3° à consentir une perte sensible du gaz sulfureux dont on peut se débarrasser par dissolution dans l'eau ou par réaction sur le carbonate de soude pour obtenir du sulfite.

4. M. Paul Sabatier a présenté une Note dans laquelle il montrait le perfectionnement que l'emploi du froid permettait d'apporter à la méthode générale d'hydrogénation par catalyse et en a donné l'application industrielle en vue de la préparation du gaz méthane.

5. M. Maurice Leblanc a exposé, dans deux Notes successives, les raisons pour lesquelles il lui paraît que l'air ne peut être un agent frigorifique intéressant qu'aux très basses températures, et les résultats actuels de ses travaux sur l'emploi de la vapeur d'eau comme agent frigorifique.

6. M. Marchis, professeur à la Faculté des Sciences de Paris, a proposé d'unifier le mode d'évaluation et les définitions de puissance et rendement de machines frigori-

fiques en proposant de soumettre les définitions adoptées par la France à l'approbation du troisième Congrès international du Froid, qui doit se réunir en septembre prochain à Chicago.

La Section de beaucoup la plus importante a été la deuxième, placée sous la haute présidence de M. Armand Gautier, et qui a étudié les multiples applications du froid en agriculture.

Si le froid est employé directement ou indirectement, aujourd'hui, à peu près dans tous les genres d'industrie, cependant nulle part comme en agriculture ses applications ne sont aussi variées. Les très nombreux rapports soumis à l'examen de la deuxième Section concernent, en effet, soit la culture proprement dite, soit la préparation et la conservation des différents produits de nos industries agricoles.

La nouvelle organisation du commerce de la viande par les abattoirs régionaux a fait l'objet de nouvelles Communications de la part de MM. de Goer de Herve, J.-E. Lucas et de Marcillac, la question restant toujours à l'ordre du jour, tant au point de vue économique qu'à celui de la défense nationale. D'ailleurs les services que peut rendre le froid à la technique militaire, services qui avaient été seulement mentionnés, lors du dernier Congrès, ont attiré l'attention des nombreux et brillants rapporteurs.

Une terminologie concernant les différentes viandes frigorifiées a été adoptée, ce qui est fort utile étant donnée la différence de valeur marchande des viandes réfrigérées et des viandes congelées.

A côté de ces principales questions, d'autres ont été soulevées qui ne présentent pas moins d'intérêt pour la vie économique de notre pays, et des spécialistes ont indiqué toutes les améliorations qu'on peut apporter, par l'emploi du froid, en horticulture, en laiterie, en beurrerie, dans toutes les industries de fermentation, agricoles, et en œnologie, en particulier.

L'Association française du Froid a décidé, à la suite du Congrès, de créer une sous-section spéciale des applications du froid en œnologie, placée sous la haute présidence de M. le professeur Gayon, dans le but d'activer les études commencées dans cette voie.

De même, l'importance du rôle du froid, pour le développement économique de nos colonies, a été mise en lumière par des Communications de MM. Pégard et Rondet-Saint.

Un fait très marquant de ces Congrès a été l'inauguration d'une section des applications du froid à la médecine, dont M. le professeur Gariel avait accepté la présidence.

Depuis quelques années on a introduit l'emploi des agents physiques en

thérapeutique; le froid a donc été étudié dans ce but, et les résultats connus à ce jour ont été exposés, à Toulouse, dans plus de 20 Communications très intéressantes.

Les questions de transport, de législation et enseignement, soulevées par l'emploi du froid, ont été étudiées dans deux Sections spéciales qui ont entendu chacune environ 15 Communications. En partie, M. Marchis a esquissé un programme très complet des notions frigorifiques qu'il serait utile d'enseigner dans les diverses écoles agricoles.

Le Congrès s'est terminé par une brillante conférence de M. Georges Claude sur l'air liquide et l'air solide.

En résumé, par le nombre et la valeur des Communications, par l'importance et la fécondité des discussions qu'elles ont provoquées, par l'éclat scientifique et la renommée mondiale des savants qui s'y sont rencontrés, ce Congrès a marqué une glorieuse étape dans le développement de la Science française du Froid.

M. **Francotte** fait hommage à l'Académie d'une Conférence intitulée : *Le troisième œil des Vertébrés.*

CORRESPONDANCE.

M. **Maurice Leblanc** adresse des remercîments pour la distinction que l'Académie a accordée à ses travaux.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

La deuxième édition de : *Savants du jour. Gaston Darboux. Biographie, bibliographie analytique des écrits*, par Ernest Lebon. (Présenté par M. Émile Picard.)

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Sur le minimum actuel des taches du Soleil.* Note de M. **J. Guillaume**, présentée par M. B. Baillaud.

Les phénomènes solaires enregistrés à l'Observatoire de Lyon présentent actuellement un calme remarquable. Depuis le 12 avril dernier et jusqu'à

présent (23 juin), soit pendant 73 jours, nous n'avons noté, au moment des observations, aucune tache sur le disque du Soleil.

Ainsi cette période *sans taches* dépasse en durée celle de 67 jours (31 décembre 1911-6 mars 1912) signalée antérieurement ([1]).

Malgré les signes habituels du commencement d'un nouveau cycle d'activité qui se sont manifestés à la fin de 1912 ([2]) et au commencement de 1913 ([3]), la conclusion donnée dans les résultats de nos observations du premier trimestre de 1912 ([1]) se justifie davantage : les observations ultérieures sont nécessaires pour fixer l'*époque* du minimum actuel des taches du Soleil.

D'autre part, en ce qui concerne les *régions d'activité*, les jours où le disque solaire se montre dépourvu de facules sont fréquents.

OPTIQUE. — *Sur la détermination expérimentale de l'énergie lumineuse absorbée dans une réaction photochimique.* Note de M. **A. Tian**, présentée par M. Lippmann.

L'évaluation de l'énergie lumineuse absorbée pour effectuer une transformation photochimique présente un grand intérêt. Elle est nécessaire, par exemple, lorsqu'on veut rapporter l'effet chimique de la lumière au travail fourni et en particulier quand, cet effet correspondant à un accroissement de l'énergie interne du système chimique, on désire mesurer le *rendement* de la transformation.

La puissance lumineuse absorbée peut être évaluée par le calcul en déterminant, au préalable, la composition de l'éclairement incident, l'intensité de chaque radiation et le coefficient d'absorption de la substance réagissante pour chacune d'elles ([4]). Il paraît préférable d'utiliser une méthode de mesure donnant *directement* l'énergie absorbée par seconde. Le dispositif expérimental très simple qu'on va décrire répond à ce but.

Une pile thermoélectrique dont les deux faces sont noircies est reliée à un galvanomètre. La face antérieure de la pile est éclairée par la source utilisée plus tard dans les expériences chimiques; l'autre face peut recevoir

---

([1]) *Comptes rendus*, t. 155, p. 810.

([2]) *Comptes rendus*, t. 156, p. 1132.

([3]) *Comptes rendus*, t. 156, p. 1357.

([4]) Cette méthode d'évaluation de l'énergie absorbée a été utilisée par MM. V. Henri et R. Wurmser (*Comptes rendus*, t. 156, 1913, p. 1013, et *Journ. de Phys.*, 5e série, t. III, 1913, p. 305).

également un éclairement, de préférence de la *même* source lumineuse, réglable par un diaphragme. On procède, dans une expérience préliminaire, à une sorte de *tare* de l'appareil. On place, devant une des faces de la pile, par exemple celle qui est directement éclairée par la source, la cuve qui servira plus tard de vase à réaction, cette cuve étant vide ou pleine d'un solvant, suivant qu'on opérera avec un gaz ou une solution. On règle ensuite le rapport des éclairements reçus par la pile, en agissant sur le diaphragme, de manière à ramener le galvanomètre au zéro; cette position d'équilibre est indépendante des variations accidentelles de la source lumineuse, si les deux faces de la pile reçoivent le même rayonnement.

La tare faite, le système à étudier (gaz, solution étendue) est placé dans la cuve : du fait de l'absorption déterminée par la substance sensible à la lumière, le galvanomètre dévie d'un angle *proportionnel à la quantité à mesurer*. Il est possible de faire ainsi des déterminations absolues : il suffit d'éclairer, dans une troisième expérience, la face antérieure seule de la pile par une source dont le rayonnement total est connu (corps noir, lampe Heffner), placée à une distance déterminée, et de lire la déviation du galvanomètre pour savoir à combien d'énergie absorbée par seconde correspond une déviation de 1^{mm} de l'échelle du galvanomètre.

Application à l'étude de la décomposition photochimique de l'eau oxygénée. — Il était intéressant de voir si, pour cette réaction particulière, il y aurait proportionnalité entre la quantité de matière modifiée et l'énergie lumineuse absorbée indépendamment de *toute condition expérimentale*, pareille relation devant déjà exister, ainsi que je l'ai montré, en lumière monochromatique [1]. Toutefois, l'eau oxygénée étant absorbante dans l'infrarouge [2] sans être décomposée, on ne peut espérer trouver un rapport constant entre la cause et l'effet *quelle que soit la longueur d'onde :* mais il se pourrait *a priori* qu'elle se vérifie dans l'ultraviolet, où, à partir de 3500 angströms, l'eau oxygénée est à la fois opaque et sensible à la lumière. Cette hypothèse paraît d'autant plus naturelle qu'avec le coefficient d'absorption a, le pouvoir photochimique φ (vitesse de réaction pour l'éclairement 1) semble croître avec la fréquence de la radiation, en sorte que le rapport $\varphi : a$ pourrait être constant et il y aurait alors *nécessairement* proportionnalité entre l'action chimique et l'énergie absorbée [3].

(1) A. Tian, *Comptes rendus*, t. 156, 1913, p. 1601.
(2) Friedel, *Wied. Annalen*, t. LV, 1895, p. 453.
(3) A. Tian, *loc. cit.*

J'ai donc mesuré d'une part la vitesse de décomposition de l'eau oxygénée, et d'autre part la puissance lumineuse dissipée, en utilisant la méthode qui vient d'être décrite. La source lumineuse était une lampe à vapeur de mercure dont on arrêtait le rayonnement infrarouge par un écran d'eau d'épaisseur suffisante ([1]). On faisait varier d'une expérience à l'autre l'éclairement moyen des molécules d'eau oxygénée en intensité et en *qualité* en modifiant la dilution de la solution exposée.

Le Tableau suivant donne pour différentes concentrations C (exprimées en milligrammes par centimètre carré), la vitesse V de la réaction chimique (milligrammes d'eau oxygénée décomposés par centimètre carré et par heure), W la puissance lumineuse absorbée par centimètre carré (déviations du galvanomètre en millimètres) et enfin ρ rapport entre ces deux quantités :

C.....	42,4	5,8	0,976	0,195	0,0652	0,0216
V.....	3,69	0,887	0,254	0,0762	0,0258	0,00852
W....	119	68	39	16	7	3
ρ.....	0,0310	0,0130	0,0065	0,0047	0,0037	0,003

Il s'en faut donc de beaucoup que la quantité ρ soit constante. *Dans la décomposition photochimique de l'eau oxygénée, il n'y a donc pas proportionnalité entre l'action chimique et l'énergie absorbée*, même lorsqu'on opère en lumière ne renfermant pas de radiation infrarouges. Si l'on remarque que dans les réactions photochimiques endothermiques le rendement croît, en général, avec la fréquence de la lumière, et que même dans un cas tel que celui de l'eau oxygénée il n'y a pas rapport constant entre la cause et l'effet, il semble qu'à moins d'opérer dans une région très limitée du spectre ([2]), la prétendue loi de proportionnalité soit tout à fait exceptionnelle ([3]).

([1]) Fabry et Buisson, *Comptes rendus*, t. 152, 1911, p. 1838.

([2]) Lasareff, *Annalen der Physik.*, 4e série, t. XXIV, p. 661 et 812.

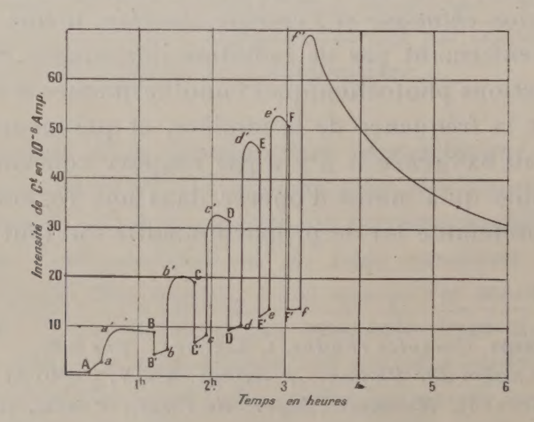
([3]) MM. V. Henri et R. Wurmser (*Journ. de Phys.*, 5e série, t. III, 1913, p. 305) ayant constaté, dans un certain nombre de transformations photochimiques, que la quantité de matière modifiée, rapportée à l'unité d'énergie lumineuse *absorbée*, variait avec la radiation incidente comme le coefficient d'absorption en ont déduit à tort une proportionnalité entre l'action chimique et la puissance lumineuse fournie. Cette conclusion eût été valable si les auteurs avaient observé, dans ces conditions, la *constance* de la quantité de matière transformée.

PHYSIQUE. — *Sur un phénomène photo-électrique présenté par l'anhydride sulfureux liquéfié.* Note de M. **Jacques Carvallo**, présentée par M. E. Bouty.

Dans une Communication précédente ([1]) j'ai montré que l'anhydride sulfureux liquide, soumis entre deux électrodes de platine à une différence de potentiel constante, est traversé par un courant qui diminue et tend vers une valeur limite. L'expérience était faite dans l'obscurité; or le phénomène est sensible à l'action de la lumière, ainsi que le montrent les expériences suivantes :

Un tube scellé en verre contient de l'anhydride sulfureux liquéfié; deux lames de platine forment électrodes; le liquide peut être éclairé au moyen d'un faisceau de lumière perpendiculaire à la direction du champ et fourni par un arc électrique.

On établit, dans l'obscurité, une différence de potentiel constante entre les deux électrodes; lorsque le courant a atteint sa valeur limite, on soumet le liquide à des alternatives de lumière et d'obscurité et l'on observe en même temps l'intensité du



courant. La courbe $Aaa'BB'bb'$ ... représente l'intensité en fonction du temps dans une expérience où la tension constante avait pour valeur 440 volts. Le courant limite avant l'expérience était égal à $0,37.10^{-6}$ ampère. Les points A, B, C, ... correspondent aux allumages, les points a, b, c, ... correspondent aux extinctions de la source. Après la sixième extinction f, la courbe passe par un maximum f' correspondant à 60.10^{-6} ampère. Enfin, 48 heures après cette dernière extinction, l'intensité était, dans l'obscurité, retombée à la valeur $0,67.10^{-6}$ ampère, voisine de la valeur initiale.

Chaque allumage provoque une brusque diminution de courant; chaque extinction, une brusque augmentation. La grandeur de ces variations brusques dépend de la

---

([1]) J. Carvallo, *Comptes rendus*, 24 octobre 1910.

constitution et de l'intensité de la source; elle augmente avec l'intensité du courant qui traverse le liquide au moment où l'on fait l'expérience : nul au premier allumage A', cet effet augmente à chaque alternative de lumière et d'obscurité, le dernier allumage faisant tomber l'intensité de 51 à $13,9.10^{-6}$ ampère; au contraire, l'effet diminue et tend vers zéro si on laisse le courant traverser le liquide dans l'obscurité assez longtemps. Enfin, l'augmentation brusque due à une extinction est supérieure à la diminution due à l'allumage immédiatement antérieur; toutefois, la différence de ces deux changements diminue et tend vers zéro avec l'intervalle de temps qui les sépare.

J'appelle *effet négatif* le changement brusque qui accompagne un allumage ou une extinction. J'appelle, au contraire, *effet positif* l'effet lent de signe contraire qui succède à l'effet négatif et qu'on reconnaît sur les fragments de la courbe tels que a'B, B'b, b'C, ...

J'ai établi expérimentalement les points suivants :

1° Les deux effets, positif et négatif, ont leur siège dans *la masse même du liquide* et non à la surface des électrodes;

2° Ils sont dus aux *radiations ultraviolettes* (absorbables par la quinine) que laissent encore passer les parois de verre du récipient;

3° Ils sont produits *simultanément par les mêmes radiations*.

La séparation du phénomène en deux effets, loin d'être purement formelle, représente la réalité des choses : une étude minutieuse, dans les détails de laquelle il m'est impossible d'entrer ici, prouve qu'il s'agit bien de la superposition de deux phénomènes distincts.

1° L'effet positif résulte de la réaction

$$3\,SO^2 = S + 2\,SO^3.$$

Cette réaction se produit sous l'action de la lumière; les produits de cette réaction restent en solution dans SO^2 et augmentent la conductibilité du liquide; à l'obscurité, au contraire, ces produits sont entraînés par le courant en dehors du champ par un mécanisme analogue à celui des épurations électriques que j'ai signalées dans des Notes précédentes.

2° Loin d'être dû à une réaction chimique, l'effet négatif paraît de nature purement physique : son existence, en effet, est liée non seulement à la présence des impuretés produites par l'action de la lumière, mais encore au passage prolongé d'un courant continu, comme le montre la nouvelle expérience suivante : On fait passer un courant alternatif à travers un échantillon de SO^2 exposé au préalable, assez longtemps, à la lumière; l'effet négatif n'existe pas. Il réapparaît au contraire progressivement si l'on soumet le liquide à un courant continu, même dans l'obscurité.

Les chiffres suivants illustrent cette proposition.

Liquide exposé plusieurs jours, sans courant, à la lumière solaire; puis soumis à 176 volts à partir d'un instant qui sert d'origine des temps :

Époques..................	1^m.	$2^m 30^s$.	6^m.	17^m.	$3^h 30^m$.	$7^h 30^m$.	30^h.
$\frac{\text{Courant dans l'obscurité}}{\text{Courant en présence de la lumière}} = \frac{I_0}{I_l}$...	1	1	1,07	1,31	1,72	2,08	1,96

L'effet négatif ne devient sensible qu'après la sixième minute, le rôle du courant continu est manifeste; il n'y a pas d'effet négatif en son absence.

PHYSIQUE. — *Relation entre la loi de compressibilité des gaz et les coefficients de dilatation.* Note de M. **Thaddée Peczalski**, présentée par M. E. Bouty.

Considérons l'équation différentielle de transformation des gaz

$$dt = \frac{dv}{v\alpha} + \frac{dp}{p\beta}, \tag{1}$$

où t est la température, v le volume, p la pression du gaz considéré, α et β les deux coefficients de dilatation à pression et à volume constant,

$$\alpha = \frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial t}, \qquad \beta = \frac{1}{p}\frac{\partial p}{\partial t};$$

α et β sont des fonctions de p, v, t.

Pour trouver les minima et maxima de la fonction $vp = f$ à température constante, égalons sa différentielle à zéro,

$$p\,dv + v\,dp = 0. \tag{2}$$

Mais v et p à température constante sont liés par la relation

$$\frac{dv}{v\alpha} + \frac{dp}{p\beta} = 0; \tag{3}$$

de (2) et (3) on tire $\alpha = \beta$. Donc *les minima ou maxima des isothermes ont lieu alors que les deux coefficients de dilatation, à volume constant et à pression constante, sont égaux entre eux.*

Pour trouver la loi de compressibilité des gaz à température constante, considérons l'équation (3) où v est une certaine fonction de p. On peut

mettre (3) sous la forme

(4) $$\frac{dv}{v} = -\frac{\alpha}{\beta}\frac{dp}{p}.$$

Le quotient $\frac{\alpha}{\beta}$ est une fonction de p :

(5) $$\frac{\alpha}{\beta} = a - bp - cp^2 - \ldots,$$

où a, b, c, ... sont des fonctions de la température seule.

En portant l'expression de $\frac{\alpha}{\beta}$ dans (4) et intégrant on a

(6) $$\log v + \text{const.} = -a\log p + bp + c\frac{p^2}{2} + d\frac{p^3}{3} + \ldots,$$

d'où

(7) $$v = \mathrm{A}\,p^{1-a}e^{bp + c\frac{p^2}{2} + d\frac{p^3}{3} + \ldots},$$

(8) $$vp = \mathrm{A}\,p^{1-a}e^{bp + c\frac{p^2}{2} + d\frac{p^3}{3} + \ldots}.$$

Lorsque la pression tend vers zéro, $e^{bp + c\frac{p^2}{2} + \ldots}$ tend vers l'unité; donc la valeur limite de pv ne dépend que de p^{1-a}. Il y a trois cas à examiner : $a > 1$; $a < 1$; $a = 1$.

On peut mettre (8) sous la forme

(9) $$vp = \mathrm{B}\,p^{\varepsilon},$$

où B est une fonction qui reste finie et différente de zéro quand p tend vers zéro et où $\varepsilon = 1 - a$.

Dans le cas où $a > 1$, ε est négatif et le produit pv tend vers l'infini quand p tend vers zéro. Dans le cas où $a < 1$, ε est positif, vp tend vers zéro avec p.

Comme ces deux conclusions ne sont pas admissibles, la seule valeur possible de a est $a = 1$. On a donc :

(10) $$\frac{\alpha}{\beta} = 1 - bp - cp^2 - \ldots.$$

(11) $$vp = \mathrm{A}\,e^{bp + c\frac{p^2}{2} + d\frac{p^3}{3} + \ldots},$$

où A *représente la valeur de vp quand $p = 0$.*

Pour appliquer l'équation (11), supposons que $\frac{\alpha}{\beta}$ soit une fonction parabolique de p, c'est-à-dire

(12) $$vp = \mathrm{A}\,e^{bp + c_1 p^2}.$$

On trouve :

	Hydrogène à 0°.		Azote à 16°.		Air à 0°.	
p.	pv observé (x).	pv calculé.	pv observé (y).	pv calculé.	pv observé (x).	pv calculé.
1 ...	1	1	1	1	1	1
10 ...	1,0055	1,0055	0,997	0,9969	0,9951	0,9949
20 ...	1,0086	1,0086	0,9945	0,9942	0,9897	0,9901
30 ...	»	»	»	»	0,9842	0,9855
40 ...	1,0245	1,025	0,9907	0,9907	»	»
50 ...	1,0305	1,0319	»	»	0,9754	0,9773
60 ...	1,0373	1,039	0,9896	0,9900	»	»
80 ...	»	»	0,9908	0,9920	0,9688	0,9729
90 ...	»	»	»	»	0,9681	0,9722
100 ...	1,0690 (y).	1,0697	0,9941	0,9971	0,9681	0,9722
130 ...	»	»	»	»	0,9738	0,9756

Les observations (x) sont empruntées aux expériences de Witkowski, et les observations (y) à celles de M. Amagat.

Les coefficients de vp sont calculés d'après les expériences faites :

Sur l'hydrogène à $1\text{-}10\text{-}20^{\text{atm}}$;

Sur l'azote à $1\text{-}10\text{-}20^{\text{atm}}$ (corrigés d'après la valeur de vp à 40^{atm});

Sur l'air à $1\text{-}10\text{-}20^{\text{atm}}$ (corrigé d'après la valeur du minimum de vp).

PHYSIQUE. — *Sur les oscillations à grande fréquence dans les arcs électriques très courts et sur les limiteurs de tension à intervalles multiples.* Note de M. **André Léauté**, transmise par M. Blondel.

J'ai étudié les oscillations du courant dans les arcs électriques très courts, avec l'intention d'appliquer ensuite les résultats aux limiteurs de tension à intervalles multiples, dans lesquels l'écartement des électrodes est généralement très faible. On sait que l'emploi de ces appareils est aujourd'hui extrêmement répandu.

Les oscillations de l'arc dans le cas de l'éclateur à intervalle unique et pour des longueurs presque toujours supérieures à 1^{mm}, ont donné lieu à un grand nombre de travaux antérieurs (1), en particulier de la part de M. Blondel (2), qui s'est servi de l'oscillographe pour déceler leur existence

(1) Cf. : El. Thomson, 1892; N. Tesla, 1895; Fessenden, 1899; Duddell, 1903; Janet, 1902; Tissot, 1902; Banti, 1902; Barkhausen, etc.

(2) André Blondel, *Éclairage électrique*, 15 et 22 juillet 1905.

et leur forme. Mais cette méthode n'est, en général, pas applicable pour les arcs très courts, à cause de la trop grande fréquence des oscillations; en effet, dans ce cas, les électrodes doivent être métalliques, sans quoi leur usure trop rapide fait subir à la longueur d'arc des variations relatives trop fortes et, par suite, la fréquence est très élevée.

J'ai tourné la difficulté en faisant jouer à l'oscillographe un rôle en quelque sorte négatif et en utilisant le montage figuré ci-dessous.

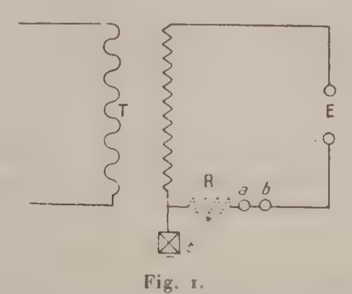


Fig. 1.
T, transformateur; *a*, galvanomètre de l'oscillographe; *b*, milliampèremètre thermique; E, éclateur; R, résistance liquide; *t*, terre.

Quand les oscillations sont très rapides, le galvanomètre *a* n'enregistre que le fondamental à basse fréquence, tandis que le thermique *b* est influencé par le courant total; on en déduit donc par différence l'intensité efficace des oscillations.

Cette méthode m'a permis d'observer, dans certaines conditions d'expérience, des oscillations dont l'intensité efficace est extraordinairement grande par rapport à celle du fondamental. J'opérais à intensité fondamentale constante dans chaque série d'expériences, grâce à la forte chute de tension du transformateur et je faisais progressivement croître à partir de zéro l'écartement des électrodes; on sait (¹) qu'en procédant ainsi on constate, pour une certaine valeur de l'écartement, un maximum de l'intensité efficace totale, maximum que la méthode ci-dessus m'a permis d'attribuer à un changement brusque de régime du fondamental et pour lequel j'ai pu déterminer le rapport R entre l'intensité efficace des oscillations et celle du fondamental.

Valeurs du rapport R. — (Réseau à 110 volts, 42 périodes; un pôle du secondaire de T à la terre; les chiffres entre parenthèses indiquent la différence de potentiel aux bornes du secondaire.)

(¹) André Léauté, *Comptes rendus*, 1909. — Cf. aussi Duddell, *Phil. Mag.*, 1908. M. G. Claude a récemment (*S. I. E.*, 1913) signalé un fait analogue sur tube à néon.

1° *Pas de résistance dans le circuit d'alimentation de l'arc.*

Intensité efficace du fondamental.	Valeurs de R. Intervalle unique, 2 sphères de 2^{cm} de diamètre.	Intervalle unique, 2 cylindres de $2^{cm},5 \times 3^{cm},5$.	Intervalle double, 3 cylindres de $2^{cm},5 \times 3^{cm},5$.	Intervalle triple, 4 cylindres de $2^{cm},5 \times 3^{cm},5$.
amp 0,010	6 volts	18 volts	pas d'arc	pas d'arc
0,040	5,8 (300)	5,5 (700)	5,3	8,2
0,080	2,5 (200)	3,5 (650)	4,9	6
0,120	2,4 (150)	2,3 (400)	3,8	4,3
0,140	2,1 (100)	2 (200)	3,6	4,2

2° *Résistance de* 3800 *ohms dans le circuit d'alimentation de l'arc.*
(*Les oscillations sont mesurées entre la résistance et l'éclateur.*)

Intensité efficace du fondamental.	Valeur de R. Intervalle multiple, 10 cylindres de $2^{cm},5 \times 3^{cm},5$.
amp 0,080	volts 2,7 (2800)
0,120	2 (2950)

3° *Résistance de* 15 000 *ohms dans le circuit d'alimentation.*
(*Les oscillations mesurées comme ci-dessus.*)

Intensité efficace du fondamental.	Intervalle unique, 2 cylindres de $2^{cm},5 \times 3^{cm},5$.
amp 0,010	volts 1,15 (520)
0,040	1,14 (900)

Il resterait à expliquer le mécanisme exact de ces expériences; mais, dès à présent, on peut en tirer une conclusion intéressante pour les limiteurs de tension. Elles montrent que les fusibles qu'on place souvent en série avec ces appareils sont exposés à être parcourus par des oscillations ayant une grande fréquence et un rapport R élevé. Or j'ai montré antérieurement [1] que les surintensités de haute fréquence produisent des effets destructifs extrêmement violents; on comprend donc la cause des

[1] Cf. André Léauté, *Comptes rendus*, 15 novembre 1909; la *Lumière électrique*, 8 octobre 1910.

explosions fréquentes et jusqu'ici inexpliquées des fusibles de limiteurs. Il ressort de cette étude que les fusibles sont actuellement mal placés et que, pour éviter leurs fusions intempestives qui non seulement diminuent l'efficacité de la protection, mais encore sont quelquefois l'origine d'accidents graves, il faudrait les brancher entre les résistances et la terre. Ils seront là, et là seulement, à l'abri des oscillations.

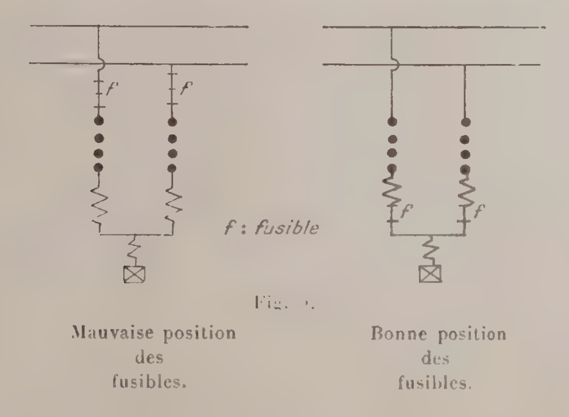


Fig. 2.

Mauvaise position des fusibles. Bonne position des fusibles.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la dissociation électrolytique d'un sel, régie par la loi des masses*. Note de MM. **P.-Th. Muller** et **R. Romann**, présentée par M. Haller.

On sait que les électrolytes médiocres (acide acétique, ammoniaque) suivent bien la loi des masses (formule d'Ostwald), alors qu'il n'en est pas de même des sels et en général des bons électrolytes. Si les causes de cette divergence ont donné lieu à de nombreuses discussions, les raisons certaines n'en sont pas encore bien connues.

Dans ces dernières années on a invoqué plus spécialement l'hydratation des ions, laquelle augmente avec la dilution jusqu'à ce que l'ion soit saturé. Une fois que celui-ci a acquis son hydratation définitive, sa mobilité devient invariable, indépendante d'une dilution ultérieure; la conductibilité de la solution ne dépend alors plus que de l'ionisation et celle-ci est égale au rapport de la conductibilité actuelle Λ à la conductibilité limite Λ_∞. Il y a des chances pour que dans cette région d'hydratation constante l'électrolyte soit régi par la loi des masses.

Guidés par ce raisonnement, nous avons fait choix d'un sel provenant

d'un acide et d'une base de force moyenne. Les générateurs suivront la loi des masses, jusqu'à un degré d'ionisation très avancé qui ne sera *guère dépassé* par le sel. L'hydratation définitive, atteinte par les ions de la base et de l'acide, se conservera ainsi dans le sel. L'acide cyanacétique et la pipéridine réalisent ces conditions. Leurs constantes d'affinité sont respectivement 0,00370 et 0,00158 (l'acide acétique donnant 0,000018). L'ionisation du premier passe de 49 à 82 pour 100 entre les dilutions moléculaires de 128^l et 1024^l [1]. Quant à la pipéridine sa dissociation est de 46 pour 100 dès la dilution 256 [2]. Étant donnée la force des générateurs, l'hydrolyse du sel est imperceptible et ne retentit pas sur la conductibilité.

Les solutions de cyanacétate de pipéridine ont été préparées en ajoutant la base dissoute à une solution de titre connu de l'acide, en présence d'une goutte de phtaléine; le virage est net.

La conductibilité a été prise, à 25°, dans un appareil bien clos, à électrodes non platinées. On a tenu compte de la conductivité de l'eau, d'ailleurs inférieure à 10^{-6}.

Voici la moyenne de deux mesures indépendantes et concordantes :

v.	Λ.	γ.	K.
128	73,10	0,936	0,107
256	75,03	0,961	0,092
512	76,44	0,979	0,088
1024	77,35	0,990	0,100
		K moy....	0,097

v représente le nombre de litres qui contiennent la molécule-gramme du sel; Λ est la conductibilité moléculaire, exprimée en inverses d'ohm; γ le coefficient d'ionisation égal à $\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$; enfin K est la constante de la loi de dilution $K = \frac{\gamma^2}{(1-\gamma)v}$.

Nous avons pris la conductivité limite Λ_∞ égale à 78,10. On obtiendrait 77,3 en faisant la somme des mobilités de l'ion cyanacétique [39,0 d'après Kendall [3]] et de l'ion pipéridinium (38,3 d'après Bredig). On trouverait 80,2 en se servant de la règle Ostwald-Bredig qui consiste à ajouter des modules spéciaux aux conductibilités expérimentales [4].

---

(1) Ostwald, *Zeits. ph. Ch.*, t. III, 1889, p. 178.

(2) Bredig, *Zeits. ph. Ch.*, t. XIII, 1894, p. 306.

(3) Kendall, *J. of chem. Soc.*, t. CI, 1912, p. 1285.

(4) Voir P.-Th. Muller et Ed. Bauer, *J. de Ch. ph.*, t. II, 1904, p. 495.

On voit que notre Λ_∞ est compris entre les deux nombres précédents.

Avec les données de Kohlrausch, on calcule, pour le chlorure de potassium à 18°, les valeurs suivantes de K :

v....................	100.	200.	500.	1000.
K....................	0,15	0,10	0,06	0,03

Les variations sont énormes comparativement à celles du cyanacétate de pipéridine.

Ce corps fait donc partie du très petit nombre de sels dont l'ionisation, *mesurée par la conductibilité*, est gouvernée par la loi des masses.

Nous ne voyons guère à citer, à ce point de vue, que le bromure de tribenzylméthylammonium qui a fourni à Drucker [1] la constante $K = 0,139$ du même ordre de grandeur que celle du cyanacétate de pipéridine [2].

En résumé, en nous laissant guider par l'idée de l'hydratation ionique, nous avons été amenés, du premier coup, à faire un sel qui obéit à la loi des masses. Des expériences nouvelles pourront seules montrer si notre idée directrice est générale. Le choix de l'acide et de la base nécessaires n'est pas chose aisée, car ces deux électrolytes doivent suivre eux-mêmes la loi de dilution et avoir un degré d'ionisation du même ordre que celui de leur sel, ce qui suppose que l'hydrolyse de celui-ci est négligeable.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Décomposition photochimique des solutions d'acide oxalique en présence de nitrate d'uranyle.* Note de M. **Marcel Boll**, présentée par M. A. Haller.

I. Cette décomposition a été étudiée par plusieurs auteurs, notamment par Seekamp [3] et Fay [4] ; il semble résulter de ces expériences que le

(1) *Zeits. f. Elektroch.*, t. XVIII, 1912, p. 563.

(2) Pendant que nous achevions nos expériences, Drucker, Tarle et Gomez ont fait paraître un article (*Zeits. f. Elektroch.*, t. XIX, 1913, p. 8) sur une nouvelle détermination de la mobilité de l'ion Br, basée sur l'étude du bromure de tribenzylméthylammonium. Il en résulterait que le bromure de potassium obéirait aussi à la loi des masses.

(3) *Ann. d. Chemie*, t. CXXII, p. 113.

(4) *Americ. Chemic. Journ.*, t. XVIII, p. 269. Cette étude est reprise en ce moment même, à un autre point de vue, par M. Landau (*Comptes rendus*, séance du 23 juin 1913, p. 1894).

nitrate d'uranyle se retrouve à la fin de la réaction. En opérant au contact de l'air et en solution très étendue, mes mesures conduisent à admettre que l'acide oxalique est oxydé sous forme d'acide carbonique.

II. J'ai appliqué la méthode précédemment décrite [1] : la réaction chimique se suit en mesurant, à l'électromètre, la conductivité μ d'une solution éclairée par une radiation monochromatique (raie 2536 U. A. du mercure). La solution était millimoléculaire par rapport à l'acide oxalique et au nitrate d'uranyle.

Dans le Tableau suivant, les temps t sont exprimés en heures; K_1 et K_2 sont les coefficients de vitesse de la réaction, supposée uni- et bimoléculaire.

t.	μ.	K_1.	K_2.	t.	μ.	K_1.	K_2.	t.	μ.	K_1.	K_2.
0	590	»	»	12	263	7,5	6	24	223	6,9	20
2	440	10,8	3	14	252	7,2	7	26	221	7,1	26
4	358	9,4	4	16	243	7,1	8	28	219	7,4	41
6	323	9,0	4	18	237	7,0	10	30	218	7,5	60
8	294	8,5	5	20	232	7,0	12	∞	216	»	»
10	276	8,0	5	22	227	7,0	14				

Tandis que le coefficient K_2 varie depuis 3 jusqu'à 60, le coefficient K_1 reste à peu près constant. La réaction est sensiblement unimoléculaire; si le nitrate d'uranyle intervient chimiquement, il est probable qu'il se reforme au fur et à mesure, de sorte que sa concentration reste constante.

La conductivité finale 216 montre qu'il ne peut y avoir d'acide formique en quantité notable dans la solution, car la conductivité serait alors plus considérable [2].

III. On retrouve le même ordre, en déterminant la vitesse initiale de cette réaction pour différentes concentrations. Un calcul développé précédemment [3] montre que la masse m formée au bout d'une seconde est proportionnelle à la puissance rayonnante absorbée $\mathfrak{P}_a$ et qu'elle n'est pas fonction de la concentration c : c'est ce que vérifie l'expérience. La puissance rayonnante incidente $\mathfrak{P}_0$ était de $6,5 \frac{\text{ergs}}{\text{sec}}$.

---

(1) *Comptes rendus*, t. 156, p. 138 et 691.

(2) S'il se formait uniquement de l'acide formique elle serait de 380 (nitrate d'uranyle 200 + acide formique 180). La conductivité moléculaire de l'acide carbonique est 12 à cette concentration.

(3) *Comptes rendus*, t. 156, p. 691.

c en $\frac{\text{mol.-g}}{\text{cm}^3}$.	m en $\frac{\text{g}}{\text{sec}}$.	$\mathcal{Q}_a$ en $\frac{\text{ergs}}{\text{sec}}$.	$\frac{m}{\mathcal{Q}_a}$.
10^{-6}	50.10^{-10}	5,2	$9,6.10^{-10}$
$5\ .10^{-7}$	32	3,5	9,2
$1,25.10^{-7}$	8,3	1,0	8,3
$3,1\ .10^{-8}$	2,7	0,3	9,0

IV. J'ai mesuré [1] les coefficients d'absorption $\varkappa$ de chacun des constituants, ainsi que celui du mélange.

	$\varkappa$.
$C^2O^4H^2$ millimoléculaire........	$2,5.10^6$ C.G.S.
$(NO^3)^2UO^2$ millimoléculaire.....	3,0
Mélange millimoléculaire.......	5,3

Le coefficient d'absorption du mélange est très sensiblement égal à la somme des coefficients partiels; *l'absorption est donc la même, qu'il y ait ou qu'il n'y ait pas réaction chimique* [2].

V. On pouvait prévoir que la loi de l'équivalent photochimique d'Einstein [3] ne s'appliquerait pas.

Les valeurs $\mathcal{Q}_a$ du Tableau précédent ont été déduites de la mesure de $\mathcal{Q}_0$, faite au moyen d'une pile thermoélectrique de Rubens étalonnée au moyen d'une lampe Hefner. L'énergie ε absorbée pendant la réaction d'*une* molécule est en moyenne de

$$\varepsilon = \frac{\mathcal{Q}_a}{N\frac{m}{\mathfrak{M}}} = \frac{\mathcal{Q}_a}{m}\frac{\mathfrak{M}}{N},$$

où $N = 7 \times 10^{23}$ est le nombre d'Avogadro et $\mathfrak{M} = 90$ la masse moléculaire de l'acide oxalique. On trouve

$$\varepsilon = \frac{5,2}{50 \times 10^{-10}} \times \frac{90}{7 \times 10^{23}} = 1,4 \times 10^{-13} \text{ erg},$$

alors que le quantum d'Einstein

$$h\nu = h \times \frac{3 \times 10^{10}}{\lambda} = 6,5 \times 10^{-26} \times \frac{3 \times 10^{10}}{2,535 \times 10^{-5}} = 7,7 \times 10^{-11} \text{ erg},$$

---

(1) Par la vitesse d'hydrolyse de l'acide tétrachloroplatinique (*Comptes rendus*, t. 156, p. 138).

(2) Contrairement à ce qui se passe pour le mélange chlore + hydrogène, d'après Bunsen et Roscoë (*Pogg. Ann.*, t. CI, p. 275).

(3) *Journ. de Phys.*, 5e série, t. III, p. 277.

d'où l'on tire

$$\varepsilon = 0,002\, h\nu\,;$$

l'énergie absorbée pendant la réaction est très inférieure au quantum.

Ce résultat est à rapprocher de ceux obtenus récemment par MM. Victor, Henri et René Wurmser [1] relativement à l'eau oxygénée et à l'acétone : dans tous ces cas, il s'agit de systèmes en faux équilibre, qui évoluent spontanément avec une vitesse très faible et où la lumière se borne à accélérer la réaction.

VI. On peut comparer cette énergie absorbée ε à l'énergie cinétique moyenne w d'une molécule, correspondant à un degré de liberté à la température considérée et qui est égale à

$$w = 2 \times 10^{-14} \text{ erg.}$$

Dans les conditions de l'expérience, ε est dix fois plus grand que w : l'absorption de rayonnement augmente donc très notablement l'énergie interne d'une molécule. Si l'on admet que les chocs moléculaires ne sont chimiquement efficaces que quand ils se produisent entre des molécules douées d'une énergie suffisante, on peut concevoir pourquoi de telles réactions ne se produisent pratiquement pas à l'obscurité.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le phénomène de photocatalyse.* Note de M. **Marc Landau**, présentée par M. Dastre.

L'action des sels d'uranium dans différentes réactions photochimiques présente un des cas les plus intéressants du phénomène de photocatalyse dont la nature et les lois générales sont presque complètement inconnues. J'ai entrepris des recherches sur la décomposition de l'acide oxalique par la lumière ultraviolette en présence de sels d'uranium et d'autres photocatalyseurs. Cette réaction a été étudiée par plusieurs auteurs, notamment par Seecamp, Jones, Fay, Bruner et Kozak, Boll [2].

J'ai employé pour ces recherches la lumière des lampes à mercure en quartz de 110 volts et de 500 volts (système Henri, Helbronner, de Recklinghausen).

---

(1) *Comptes rendus*, t. 156, p. 1012.

(2) M. Boll a étudié (*Comptes rendus*, 23 juin 1913, p. 1891) la décomposition de l'acide oxalique en présence de nitrate d'uranyle par sa méthode électrométrique.

Diverses hypothèses se posent sur la nature de l'action catalytique des sels d'uranium. Cette propriété peut être en rapport avec le pouvoir radioactif qui distingue les composés d'uranium. D'autre part, il est permis de supposer l'existence d'une de ces réactions intermédiaires par lesquelles on explique plusieurs cas de catalyse. On peut enfin faire intervenir les rapports entre le pouvoir catalytique, l'absorption et l'effet photo-électrique. J'ai étudié l'action photocatalytique de différents composés d'uranium et de thorium dont le pouvoir radioactif a été déterminé par Mme Curie.

Les solutions exposées contenaient l'acide oxalique et le catalyseur en concentrations millimoléculaires. Dans chaque série d'expériences comparatives elles étaient exposées suivant des conditions identiques de durée, de distance, de surface, d'épaisseur de couche et de température. Les composés insolubles d'uranium étaient pris en proportions correspondant à des solutions millinormales. Le dosage de l'acide oxalique se faisait avec le permanganate et la soude.

L'expérience a montré que l'acide oxalique millinormal, exposé seul aux rayons ultraviolets, se décompose environ 300 fois plus lentement qu'exposé en présence du nitrate d'uranyle pris en concentration équimoléculaire. Je désigne ce rapport 3.10^2 par le terme du *pouvoir catalytique* (p_c) du nitrate d'uranyle. La valeur de p_c pour les autres catalyseurs a été déterminée par rapport à celle du nitrate d'uranyle d'après plusieurs séries d'expériences. i désigne la valeur du courant de saturation obtenu avec les mêmes corps par Mme Curie.

Catalyseurs.	Pouvoir catalytique p_c.	Pouvoir radioactif $I \times 10^{11}$ (ampères).
Uranium métallique	$0,1.10^2$	2,3
Oxyde d'urane noir	$0,2.10^2$	2,6
Oxyde d'urane vert	3.10^2	1,8
Uranate de potassium	3.10^2	1,2
Nitrate d'uranyle	3.10^2	0,7
Sulfate d'uranyle	3.10^2	—
Sulfate d'uranyle et de potassium	3.10^2 — $3,2.10^2$	0,7
Chlorure d'uranyle	3.10^2 — $3,1.10^2$	—
Acétate d'uranyle	$1.8.10^2$	—
Oxyde de thorium	0	2,2 — 5,5

Il résulte de ce Tableau : 1° que *tous les composés d'uranium possèdent les propriétés photocatalytiques*; 2° qu'*il n'existe pas de parallélisme entre les valeurs du pouvoir photocatalytique et du pouvoir radioactif de ces composés.*

On voit en outre que *la photocatalyse a lieu, même quand les catalyseurs sont insolubles. Le phénomène de photocatalyse se produit donc dans le système hétérogène au début*. Ce fait le rapproche des phénomènes catalytiques ordinaires.

Une autre série d'expériences a montré que les acides nitrique, sulfurique, chlorhydrique et acétique ne produisent aucune action catalytique dans les conditions des expériences précédentes. *Le pouvoir catalytique des sels d'uranium est donc dû exclusivement au cation.*

Pour voir si les autres métaux présentent également des propriétés catalysantes, j'ai effectué une série d'expériences avec les nitrates de métaux appartenant aux différents groupes du système périodique, en choisissant autant que possible le métal le plus léger et le plus lourd de chaque groupe vertical du Tableau de Mendeleeff. Ces expériences ont été faites avec la lampe de 110 volts à 25°. Les solutions contenant l'acide oxalique et le catalyseur en concentrations millimoléculaires ont été exposées sous une épaisseur de $4^{mm},5$ à 10^{cm} de distance pendant 30 minutes.

Groupe du système périodique.	Catalyseur.	Poids atomique du métal.	Acide oxalique décomposé.
			pour 100
I.	Nitrate de lithium............	6,94	< 2
	» de cæsium............	132,81	0
II.	» de magnésium.........	24,32	2
	» de baryum............	137,37	0
III.	» d'aluminium..........	27,1	0
	» de thallium...........	204,0	3
VI.	» de chrome............	52,0	21,2
	» d'uranyle.............	238,5	63
VII.	» de manganèse.........	54,93	5
VIII.	» de nickel.............	58,68	0

Aucun des corps étudiés n'a donc un pouvoir catalytique aussi fort que celui de l'uranium. Il paraît que les *métaux du sixième groupe du système périodique ont le pouvoir photocatalytique le plus élevé.*

Les courbes exprimant la marche de la réaction avec le temps, l'influence de la concentration, de la température et de la longueur d'onde ne peuvent pas trouver place ici. L'étude spectroscopique des corps mentionnés a été faite en collaboration avec M. Victor Henri.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les points de fusion, chaleurs spécifiques et chaleurs de fusion des métaux alcalins.* Note de M. E. RENGADE, présentée par M. H. Le Chatelier.

Les chaleurs spécifiques et chaleurs de fusion des métaux alcalins ont été déjà déterminées à plusieurs reprises, mais dans des conditions qui ne permettaient pas d'obtenir une grande précision. En premier lieu, les métaux employés n'étaient pas purs : ils contenaient le plus souvent de petites quantités de métaux étrangers, et toujours de l'oxyde : on sait avec quelle facilité les alcalins s'altèrent à l'air, et j'ai montré d'autre part que les oxydes formés étaient solubles dans le métal ([1]). De plus, celui-ci doit être contenu dans une enveloppe de verre, dont la capacité calorifique est presque du même ordre de grandeur, et doit par suite être déterminé avec le plus grand soin. Enfin il est impossible, pour plusieurs raisons, d'employer des quantités importantes de métal; on doit donc utiliser une méthode calorimétrique aussi sensible que possible.

D'autre part, si le potassium et le sodium ont été l'objet de nombreuses mesures, il n'en est pas de même du cæsium, ni surtout du rubidium sur lequel aucune détermination n'a été effectuée.

Il m'a donc paru à propos de reprendre ces expériences avec le plus de soin possible, et de les poursuivre dans les mêmes conditions sur les quatre métaux alcalins, afin d'obtenir des nombres comparables.

Le sodium employé était celui du commerce, fractionné par distillation dans le vide cathodique à 380°-400°. On élimine ainsi le potassium qui passe dans les premières portions; l'échantillon définitif en contenait moins de $\frac{1}{2000}$.

Le potassium, le rubidium et le cæsium avaient été préparés par la méthode de M. Hackspill ([2]) (action du calcium sur le chlorure) et fractionnés également dans le vide à basse température.

Les échantillons étaient introduits par distillation dans une ampoule en verre blanc de 20^{cm^3} à 25^{cm^3} de capacité, portant soudé à sa partie supérieure un tube étroit disposé suivant l'axe et plongeant jusqu'au milieu du métal, afin de prendre sa température exacte. Celle-ci était déterminée au moyen d'un couple-cuivre constantan relié à un galvanomètre très sensible : l'une des soudures plongeait dans l'ampoule, l'autre était maintenue au contact d'un thermomètre de précision placé dans le thermostat immédiatement au-dessus de l'ampoule. On employait un chauffage électrique donnant une très grande régularité, et l'on pouvait dans ces conditions connaître la température à moins de $\frac{1}{20}$ de degré.

([1]) E. RENGADE, *Comptes rendus*, t. 143, 1906, p. 592 et 1152.

([2]) L. HACKSPILL, *Bulletin de la Société chimique*, 4e série, t. IX, p. 446.

L'ampoule était alors plongée dans un calorimètre à mercure placé sous le thermostat et immergé dans un vase rempli d'eau distillée entouré de glace. Les quantités de chaleur étaient évaluées en pesant le mercure absorbé; l'appareil avait été taré au moyen d'une ampoule identique remplie d'eau distillée.

Sur chaque métal on effectuait une vingtaine d'expériences à des températures échelonnées entre 15° et 100°; on représentait graphiquement les résultats en portant en abscisses les températures et en ordonnées le rapport $\frac{p}{t}$ du poids de mercure aspiré à la température. Les points obtenus se rangent très exactement sur des droites inclinées, ce qui permet de représenter la capacité calorifique de chaque ampoule par une expression de la forme $a + bt$. L'écart entre les nombres expérimentaux et les chiffres d'interpolation est presque toujours inférieur à $\frac{2}{1000}$.

Au-dessus du point de fusion, on prenait comme origine une température voisine t_1, et l'on portait les valeurs $\frac{p-p_1}{t-t_1}$ qui se rangent également sur des droites.

Enfin, les ampoules une fois vidées, on a déterminé la capacité calorifique du verre en se plaçant exactement dans les mêmes conditions. On a pu alors calculer les différentes constantes du Tableau ci-dessous :

	Na.	K.	Rb.	Cs.
Chaleur spécifique vraie (état solide)........	$0,2811 + 0,000233\,t$	$0,1728 + 0,000142\,t$	$0,0802 + 0,000153\,t$	$0,0522 + 0,000137\,t$
Chaleur spécifique vraie (état liquide)........	0,330 (à 98°)	$0,1422 + 0,000668\,t$	$0,0921 - 0,000026\,t$	$0,0604 - 0,000034\,t$
Chaleur de fusion......	27,21	14,67	6,144	3,766
Chaleur spécifique atomique, à 0°.........	6,47	6,75	6,85	6,95
Chaleur atomique de fusion L..............	625,9	573,6	524,8	500,0
Point de fusion	97,90	63,50	39,00	28,45
$\frac{L}{T}$....................	1,69	1,70	1,68	1,66

Ces nombres montrent la grande ressemblance des métaux alcalins, et la variation régulière de leurs propriétés avec les poids atomiques.

Si l'on considère en particulier les quatre dernières lignes du Tableau, on voit que :

1° Les chaleurs spécifiques atomiques croissent légèrement et régulièrement avec les poids atomiques ;

2° Les chaleurs atomiques de fusion décroissent régulièrement ;

3° Le rapport $\frac{L}{T}$ de la chaleur atomique de fusion à la température absolue de fusion est presque rigoureusement constant.

Les points de fusion indiqués, qui ont été pris sur les ampoules mêmes, sont supérieurs de 1° à 2° aux températures admises jusqu'à aujourd'hui, ce qui tient à la pureté absolue des échantillons étudiés. Pour le cæsium lui-même, le point de fusion surpasse de 0°,20 celui que j'avais déterminé antérieurement [1] avec le métal fondu dans l'huile de vaseline.

Les détails des expériences, ainsi qu'une discussion plus approfondie des résultats, seront publiés dans un autre Recueil.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Variations de la résilience du cuivre et de quelques-uns de ses alliages en fonction de la température.* Note [2] de MM. **Léon Guillet** et **Victor Bernard**, présentée par M. H. Le Chatelier.

Nos connaissances sur la variation de la résistance au choc du cuivre et de ses alliages en fonction de la température sont peu développées. Dans les essais effectués par les anciennes méthodes, on n'a pas dépassé la température de 400° [3].

Nous nous sommes proposé de déterminer la variation de résilience du cuivre et de quelques-uns de ses alliages de la température ordinaire jusqu'au voisinage du point de fusion, et d'examiner la concordance qu'il pourrait y avoir entre cette variation et les procédés de travail utilisés dans l'industrie. Le mode opératoire adopté est, dans ses grandes lignes, celui qui a été déjà employé par l'un de nous au cours d'une étude analogue [4].

Les produits étudiés étaient laminés et recuits; leur composition est la suivante :

	Cu.	Zn.	Ni.	Al.	Fe.	Sn.	Pb.	Mn.
Cuivre.............	99,93	0	»	»	0,02	(+Sb)0,01	0	»
Laiton n° 1.........	90,6	9,3	»	»	traces	traces	0	»
» n° 2.........	90,3	8,2	»	»	0,1	0,1	1,3	»
» n° 3.........	80,9	18,3	»	»	0,1	0,3	0,3	»
» n° 4.........	70,3	28,3	»	»	0,2	0,2	0,8	»
» n° 5.........	61,6	37,9	»	»	0,1	0,2	0,1	»

(1) E. Rengade, *Comptes rendus*, t. 148, 1910, p. 1199.

(2) Présentée dans la séance du 5 mai 1913.

(3) Charpy, *Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale*, février 1899.

(4) Guillet et Révillon, *Expériences sur l'essai au choc à température variable* (*Revue de Métallurgie*, t. VI, 1909, p. 94).

	Cu.	Zn.	Ni.	Al.	Fe.	Sn.	Pb.	Mn.
Laiton n° 6	61,3	36,2	»	»	0,7	0,2	1,6	»
Cupro-nickel	77,9	1,7	20,2	»	0,1	0	0	»
Maillechort	54,1	25,4	19,7	»	0,4	traces	0,1	»
Bronze d'aluminium.	90,0	»	»	9,8	0,2	»	»	»
Bronze d'aluminium spécial	88,5	»	»	7,5	3,7	0,1	»	0,2

Les résultats obtenus sont résumés dans les courbes des figures 1 et 2, dans lesquelles le travail de rupture, ou résilience, est exprimé en kilo-

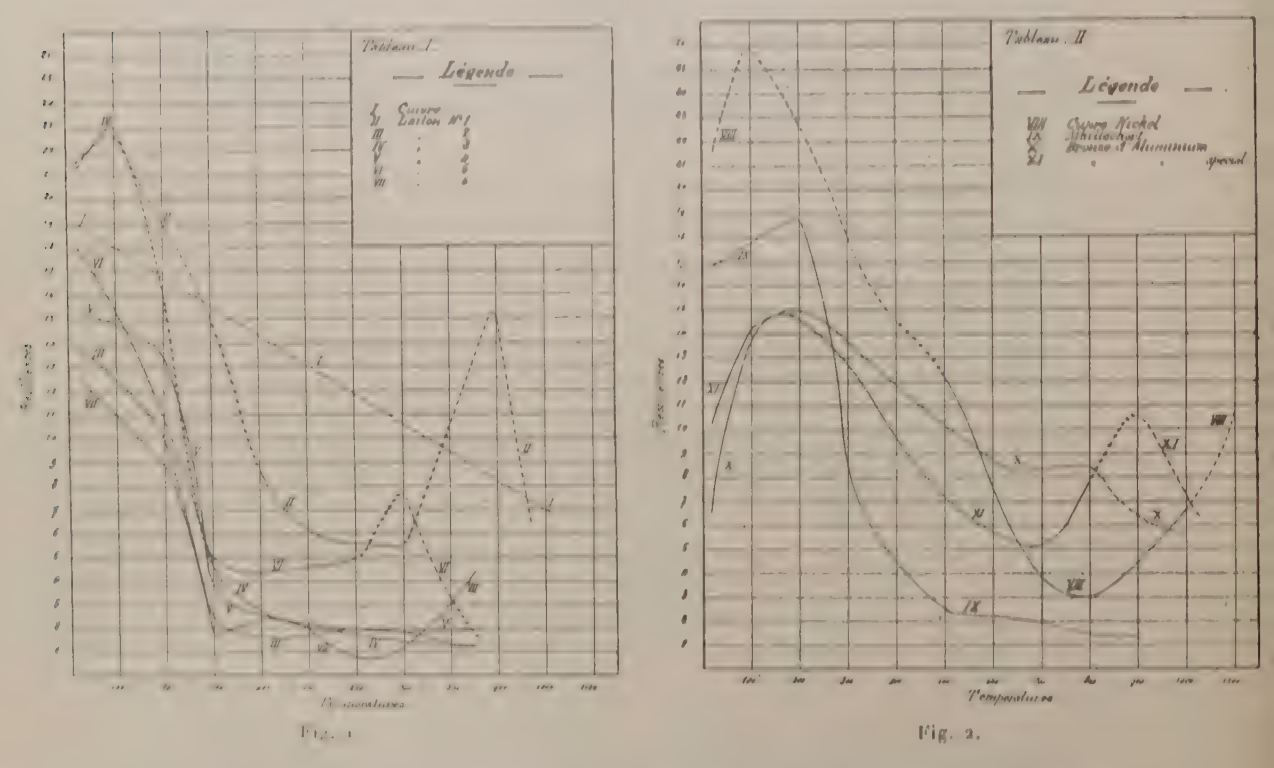


Fig. 1.

Fig. 2.

grammes par centimètre carré. Dans ces courbes, les parties pointillées se rapportent aux éprouvettes pliées, les parties pleines aux éprouvettes cassées, et les zones dans lesquelles les déterminations n'ont pu être faites sont représentées par des croix.

Conclusions. — 1° A l'exception du cupro-nickel, tous les alliages présentent un maximum de fragilité qui se fait sentir à partir de 300° à 400°,

et qui, suivant la composition, se maintient jusque dans le voisinage du solidus ou disparaît vers 700°, et, souvent, un maximum de résilience aux environs de 100°.

Quant au cuivre, dont la courbe présente une décroissance à peu près régulière en fonction de la température, il ne présente jamais de fragilité; les éprouvettes se plient et, tout naturellement, le travail de pliage diminue avec la température.

2° *Au point de vue de l'influence de la composition*, nous notons que le laiton à 90 pour 100 de cuivre, ne renfermant pas de plomb, voit sa fragilité diminuer considérablement entre 700° et 900°, tandis qu'il suffit de 1,3 pour 100 de plomb pour que la fragilité maximum se maintienne jusqu'à cette température. Les laitons à 80,9 et 70 pour 100 de cuivre restent fragiles de 700° à 850°, tandis que ceux à 61,8 et 61,3 pour 100 de cuivre voient leurs résiliences, très faibles entre 300° et 600°, se relever aux environs de 700°. Le cupro-nickel, qui présente de la fragilité à partir de 600°, la voit diminuer aux environs de 1000°, tandis que le maillechort renfermant 25,4 pour 100 de zinc est fragile dès 300° et le reste jusque dans le voisinage du solidus, d'ailleurs beaucoup plus bas que celui du cupro-nickel.

Enfin, dans les bronzes d'aluminium essayés, celui ne renfermant pas de fer présente, dans la variation de la résilience, une discontinuité tout à fait remarquable, et il nous a été absolument impossible d'obtenir des chiffres précis entre 600° et 800°, l'éprouvette calant le mouton en se déformant; le bronze d'aluminium au fer indique, à 700°, une cessation de fragilité très nette.

3° *Au point de vue des méthodes de travail industrielles*, on voit de suite les métaux susceptibles d'être forgés ou laminés à température élevée, celle-ci correspondant à la disparition de la fragilité. Toutefois, nous noterons que le laiton à 61,3 pour 100 de cuivre qui renferme 1,6 pour 100 de plomb ne donne que 2 à 3 kilogrammètres à la température de laminage. La fragilité ne renseigne donc qu'imparfaitement sur cette température, qui correspond aussi au maximum de ductilité; d'ailleurs, les nouvelles méthodes de travail des alliages de cuivre, procédés par écoulement à température élevée, permettent de négliger la fragilité dans certaine mesure.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la neutralisation de l'acide chromique.* Note de M. **René Dubrisay**, présentée par M. H. Le Chatelier.

J'ai appliqué à l'étude de la neutralisation de l'acide chromique le procédé acidimétrique décrit dans une Note précédente, c'est-à-dire que je suivais par la méthode du poids de la goutte les variations de la tension superficielle d'huile de vaseline additionnée d'acide stéarique au contact d'une solution d'acide chromique dans laquelle j'ajoutais des proportions croissantes de liqueur alcaline titrée.

Dans le cas actuel, on pouvait redouter une action secondaire de l'acide chromique, soit sur l'huile de vaseline, soit sur l'acide stéarique. J'ai rempli une même pipette de 2^{cm^3} successivement de liquide gras employé dans mes expériences, et du même liquide resté 24 heures au contact d'acide chromique. Dans ces conditions j'obtenais pour la première portion 33 gouttes dans l'eau distillée, 52 gouttes dans de l'eau additionnée de $\frac{1}{2 \times 10^3}$ mol-g de soude par litre. Pour l'huile restée au contact de l'acide j'obtenais 33 gouttes pour la première liqueur, 53 pour la seconde. Les propriétés capillaires de la solution stéarique ne sont donc pas modifiées par l'acide chromique et la méthode reste applicable.

Voici maintenant les résultats de l'étude de la neutralisation de l'acide chromique soit par la soude, soit par l'ammoniaque.

Tableau I.

Solution d'acide chromique exigeant pour sa neutralisation complète 22^{cm^3} de soude normale pour 10^{cm^3} de solution acide. Titre déterminé au moyen d'une solution de baryte titrée en présence de phénolphtaléine.

Nombre de centimètres cubes de soude ajoutés à 10^{cm^3} d'acide.	Nombre de gouttes.	Nombre de centimètres cubes de soude ajoutés à 10^{cm^3} d'acide.	Nombre de gouttes.
0	53	20,0	60
4,15	50	21,5	63
8,7	49	22,7	68
15,1	52	24,2	141
17,5	56		

TABLEAU II.

Solution exigeant pour sa neutralisation complète 15cm³ de soude normale pour 25cm³ d'acide.

Nombre de centimètres cubes de soude ajoutés à 25cm³ d'acide.	Nombre de gouttes.
0	37
5,5	37
7,0	36,5
12,0	41,5
14,4	46
15,0	102

TABLEAU III.

Solution exigeant 38cm³,8 d'ammoniaque $\frac{n}{3}$ pour la neutralisation de 10cm³ de solution acide.

Nombre de centimètres cubes d'ammoniaque $\frac{n}{3}$ ajoutés à 10cm³ d'une solution d'acide stéarique.	Nombre de gouttes.
0	24
8,5	24
20,3	23
33,2	30
36,6	41
39,6	80
45,6	400

TABLEAU IV.

Solution acide obtenue en diluant trois fois la précédente.

Nombre de centimètres cubes d'ammoniaque $\frac{n}{3}$ ajoutés à 10cm³ de solution acide.	Nombre de gouttes.
0	19
6,7	20
10,0	26
11,3	31
13,0	66

Ces chiffres montrent tout d'abord la possibilité de doser alcalimétri-

quement par la soude l'acide chromique ou le bichromate en solution même concentrée. Ces résultats présentent déjà un certain intérêt, les réactifs colorés ne pouvant dans ces conditions fournir aucune indication précise.

Au point de vue théorique, il importe de noter la différence qui existe entre l'acide chromique et un acide bibasique fort comme l'acide sulfurique. Pour ce dernier acide, aussi bien avec la soude qu'avec l'ammoniaque, la tension superficielle reste invariable jusqu'au point de neutralisation complète et décroît nettement à ce moment-là : aucune discontinuité dans la courbe obtenue ne permet de distinguer les deux basicités. Ici, au contraire, dès qu'on a dépassé la quantité d'alcali correspondant à la formation du bichromate, une certaine quantité de soude ou d'ammoniaque reste à l'état libre dans la solution : en d'autres termes, la formation du chromate neutre à partir du bichromate et de la base est incomplète.

Ces faits concordent avec les déterminations thermochimiques de Berthelot [1] et avec les expériences de M. Sabatier [2]. Ce dernier auteur avait montré par colorimétrie que les chromates neutres étaient partiellement décomposés par des acides faibles ou moyens comme l'acide acétique, la deuxième fonction de l'acide phosphorique et la première fonction de l'acide carbonique.

Plus récemment, M. Groger [3] avait été amené à admettre l'existence d'ammoniaque libre dans les solutions de chromate neutre d'ammoniaque. Mes expériences confirment cette hypothèse.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Remarques sur l'additivité des propriétés physiques dans la série organométallique.* Note de M. **Paul Pascal**, présentée par M. E. Bouty.

L'additivité des propriétés physiques, qui se manifeste souvent de façon satisfaisante dans le cas des composés organiques, ne peut plus être poursuivie dans les corps minéraux ; la question s'est alors posée de savoir s'il en était de même dans la série organométallique.

Nous avons montré récemment qu'on pouvait mettre en évidence, sous forme de loi limite, la conservation en combinaison des propriétés diama-

(1) Berthelot, *Comptes rendus*, t. 96, p. 399.
(2) Sabatier, *Bull. Soc. chim.*, t. XLVI, 1886, p. 294.
(3) *Z. An. Chem.*, t. LVIII, 1908, p. 413.

gnétiques des métaux et métalloïdes engagés dans un composé organométallique de la série grasse, mais nous avons dû réserver le cas des dérivés aromatiques, qui présentent des anomalies inattendues.

L'examen détaillé de cette perturbation, tant au point de vue magnétique qu'au point de vue optique, fait l'objet de la présente Note.

Tout d'abord nous avons revu et complété les déterminations de Gladstone et Dale, de Ghira et Zecchini, en opérant toujours sur des liquides purs, et non sur des solutions. Les résultats nouveaux sont consignés dans le Tableau suivant :

Composés.	Masse spécifique à t^o.	Indice (raie D) à t^o.
$Se(C^2H^5)^2$ (à 20°)	1,230	1,4768
$Se(C^6H^5)^2$ (à 16°)	1,338	1,6478
$Te(C^2H^5)^2$ (à 15°)	1,599	1,5182
$Te(C^6H^5)^2$ (à 15°)	1,572	1,6911
$P(C^2H^5)^3$ (à 15°)	0,800	1,4580
$P(C^6H^5)^3$ (de 70° à 95°).	$0,8825 + 54.10^{-4}t - 37.10^{-6}t^2$	$1,5718 + 280.10^{-5}t - 25.10^{-6}t^2$
$As(C^2H^5)^3$ (à 20°)	1,150	1,4670
$As(C^6H^5)^3$ (de 48° à 82°).	$1,225 + 9.10^{-4}t - 10^{-5}t^2$	$1,6139 + 176.10^{-5}t - 20.10^{-6}t^2$
$Sb(CH^3)^3$ (à 15°)	1,52	1,48
$Sb(C^6H^5)^3$ (de 42° à 80°).	$1,489 - 27.10^{-4}t + 17.10^{-6}t^2$	$1,6948 - 5.10^{-5}t - 7.10^{-6}t^2$
$Bi(CH^3)^3$ (à 15°)	2,30	1,56
$Bi(C^6H^5)^3$ (à 75°)	1,715 [1]	1,7040

On peut donc, pour un grand nombre de composés du type MX^n, déterminer la valeur moyenne du pouvoir réfringent AR_{N^2} de l'élément polyvalent central M (pour la raie D, formule en n^2) en utilisant les modules récemment recalculés par Eisenlohr. On constate aussitôt que ce pouvoir réfringent, déjà très élevé dans les organométalliques gras, est encore plus considérable dans les composés aromatiques, comme en fait foi le Tableau suivant :

Éléments.	Série grasse.	Série aromatique.	Éléments.	Série grasse.	Série aromatique.
O....	AR_{N^2} = 1,64	AR_{N^2} = 2,57	P....	AR_{N^2} = 9,23	AR_{N^2} = 11,4
S.....	7,60	9,05	As...	8,02	12,33
Se...	10,80	13,19	Sb...	14,5	18,75
Te....	15,50	18,47	Bi...	18,4	20,56
Az...	3,50	9,5	Hg...	12,75	13,97

On ne peut donc pas parler d'additivité des propriétés optiques pour

---

(1) Nous avons constaté incidemment qu'à 15°, la masse spécifique de $Bi(C^6H^5)^3$ solide est égale à 1,952 et non à 1,585 comme l'indiquent tous les Traités de Chimie.

l'ensemble des organométalliques; et si, dans les corps de la série grasse, les métaux semblent garder un pouvoir réfringent constant, celui-ci subit une exaltation marquée quand on passe à la série aromatique.

Des singularités comparables s'observent dans l'étude magnétique des mêmes corps, car le diamagnétisme moléculaire est toujours exceptionnellement faible pour les organométalliques aromatiques.

Nous en donnons la preuve dans le Tableau suivant, où sont rassemblés des coefficients d'aimantation atomiques déduits de l'étude des corps du type $M(C^6H^5)^n$ et $M(C^pH^{2p+1})^n$; pour ces derniers, et ceci ne peut que renforcer nos conclusions, le diamagnétisme limite indiqué peut être légèrement inférieur à celui des premiers termes de chaque série homologue.

Élément M.	Série grasse.	Série aromatique.	Élément M.	Série grasse.	Série aromatique.
O....	$-46{,}0.10^{-7}$	$-46{,}0.10^{-7}$	Sb...	-370.10^{-7}	-261.10^{-7}
S....	-150	-139	C....	$-60{,}0$	$-60{,}0$
Se...	-241	-227	Si....	-202	-96
Te...	-384	-331	Sn...	-303	$+13$
P....	-113	-195	Pb...	-295	$+66$
As...	-223	-177	Hg...	-334	-40

Il n'y a donc pas non plus d'additivité générale des propriétés magnétiques dans le groupe des organométalliques. Si l'on peut mettre en évidence une sorte d'additivité limite dans la série grasse, on doit y renoncer pour le moment dans la série aromatique, où s'observe toujours une dépréciation du diamagnétisme, d'autant plus marquée que l'élément polyvalent central est plus lourd, on possède une valence plus élevée ou plus facilement variable.

En résumé, l'étude comparative des organométalliques doit nous les faire regarder comme tout à fait exceptionnels au point de vue physico-chimique, mais elle nous permet peut-être, en échange, de soupçonner la raison des relations d'additivité qu'on observe souvent dans les séries purement organiques. Il faudrait en faire remonter la cause, non seulement à l'indépendance relative des atomes constituants de la molécule, mais encore à la faiblesse de leur poids atomique et à l'invariabilité habituelle de leur valence.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du chloro-oxalate de thorium.* Note [1] de M. A. Colani, présentée par M. A. Haller.

Le chloro-oxalate de thorium $3Th(C^2O^4)^2, ThCl^4, 20H^2O$ a été préparé par MM. Wyrouboff et Verneuil [2] en évaporant par la chaleur une solution d'oxalate de thorium dans l'acide chlorhydrique concentré. Kohlschütter [3] le prépara ensuite d'une manière analogue et lui attribua une formule à $18H^2O$. Hauser et Wirth [4] indiquèrent plus tard que l'oxalate de thorium mis en digestion avec de l'acide chlorhydrique de concentration supérieure à 20 pour 100 se transforme en chloro-oxalate à $20H^2O$. C'est la manière la plus commode d'obtenir ce composé.

J'ai indiqué sommairement [5] le mécanisme de cette réaction : l'acide chlorhydrique étendu dissout l'oxalate sans décomposer l'oxalate en excès; l'acide concentré décompose au contraire l'oxalate en chloro-oxalate qui se dissout en partie et en acide oxalique, celui-ci diminue beaucoup la solubilité du chloro-oxalate formé. Pour une concentration en acide chlorhydrique intermédiaire, l'oxalate n'est que partiellement décomposé. Ces faits sont établis par le Tableau suivant dans lequel la première colonne indique la quantité d'oxalate de thorium à $2H^2O$ (séché à 100°) mise en présence de 100cm³ de liqueur, les deuxièmes et troisièmes les quantités totales de HCl et de $C^2O^4H^2$.

13°.					50°.				
Oxalate de thorium.	100g de liquide contiennent HCl.	$C^2O^4H^2$.	Th.	Cl dans 100g du résidu.	Oxalate de thorium.	100g de liquide contiennent HCl.	$C^2O^4H^2$.	Th.	Cl dans 100g du résidu.
0,22	21,8	0,035	0,046	0,10	0,5	20,7	0,08	0,11	0,06
0,44	21,7	0,036	0,047	0,06	1	20,6	0,09	0,12	0,07
0,22	22,7	0,050	0,055	4,60	1	21,6	0,10	0,13	0,6
0,44	22,6	0,057	0,044	4,95	0,5	22,1	0,11	0,13	7,2
0,22	23,3	0,053	0,060	7,1	1,0	22,0	0,13	0,094	7,3
0,44	23,3	0,059	0,043	6,9	3,0	32,5	0,53	0,51	
1,49	34,7	0,33	0,34		4,3	32,4	0,59	0,40	
1,99	34,5	0,35	0,30		6,5	32,5	0,72	0,32	7,3
3,97	34,4	0,46	0,19						
8,33	34,7	0,76	0,11	7,1					

(1) Présentée dans la séance du 16 juin 1913.

(2) *Comptes rendus*, t. **128**, 1899, p. 1573; *Ann. Chim. Phys.*, 8e série, t. VI, 1905, p. 492.

(3) *Berichte*, t. XXXIV, 1901, p. 3633.

(4) *Zeitsch. anorg. Chem.*, t. LXXVIII, 1912, p. 75.

(5) *Comptes rendus*, t. **156**, 1913, p. 1075.

Le résidu solide a été simplement essoré sur plaque poreuse et séché à l'air. Chlore calculé pour 100 de chloro-oxalate : 7,2. On voit que, avec de faibles quantités de matière, la transformation a lieu à 13° pour une teneur en acide chlorhydrique comprise entre 21,8 et 23,3, et à 50°, entre 20,7 et 22,0. Toutefois un excès d'acide oxalique libre peut modifier cette limite. C'est ainsi qu'à 50°, pour 22,9 de HCl, il suffit de 1,3 de $C^2O^4H^2$ pour 100 pour empêcher la formation de chloro-oxalate.

De quelque manière que j'aie préparé le chloro-oxalate, j'ai toujours obtenu l'hydrate à $20H^2O$. Calciné rapidement il perd de 0,5 à 1 pour 100 de thorium par volatilisation de chlorure. Au contraire, chauffé progressivement au rouge, les pertes en thorium sont nulles et la thorine obtenue ne retient que des traces de chlore (0,1 à 0,2 pour 100 de ThO^2). On sait que les terres rares dans ces conditions donnent des oxychlorures [1]. Une autre différence importante au point de vue analytique entre le thorium et les terres rares est que l'oxalate de thorium, précipité d'une solution fortement chlorhydrique, n'entraîne que des traces de chlore (à l'état de chloro-oxalate) : ainsi de l'oxalate de thorium précipité d'une solution à 18 pour 100 de HCl, non lavé, mais essoré sur plaque poreuse et séché à l'air, ne contenait que 0,24 pour 100 de chlore.

La solubilité du chloro-oxalate de thorium dans les solutions d'acide chlorhydrique est donnée par le Tableau suivant, les résultats étant rapportés à 100g de solution :

Température.	HCl total.	Th.	$Th^4(C^2O^4)^6Cl^4$.	Température.	HCl total.	Th.	$Th^4(C^2O^4)^6Cl^4$.
12°.....	23,0	0,072	0,12	50°.....	21,2	0,17	0,29
15.....	26,3	0,10	0,17	50.....	23,0	0,20	0,34
12.....	29,9	0,16	0,27	50.....	26,8	0,27	0,46
15.....	32,5	0,28	0,48	50.....	29,8	0,44	0,75
12.....	33,1	0,31	0,53	50.....	32,3	0,88	1,51
15.....	35,0	0,60	1,03	50.....	34,6	1,51	2,59

Pour des teneurs plus faibles en acide chlorhydrique on observe une décomposition très rapidement complète en oxalate et chlorure. A 50° on a, la première colonne indiquant la quantité de chloro-oxalate mise en présence de 100cm³ de liquide :

Chloro-oxalate.	Dans 100g de liquide. HCl total.	Th.	Cl pour 100 du résidu.
4......	21,2	0,17	7,3
4......	19,7	0,48	0,05
8......	19,7	0,61	3,3
8......	17,9	0,92	0,05

[1] Job, *Comptes rendus*, t. 126, 1898, p. 246.

La présence de l'acide oxalique diminue beaucoup la solubilité du chloro-oxalate dans l'acide chlorhydrique et les nombres obtenus se placent sur les mêmes courbes que celles définies par la deuxième partie du premier Tableau.

Température.	HCl total.	$C^2O^4H^2$ total.	Th.	Température.	HCl total.	$C^2O^4H^2$ total.	Th.
13°....	34,8	0,31	0,30	50°....	32,6	0,43	0,63
13....	34,9	0,56	0,18	50....	32,8	0,82	0,37
13....	35,0	0,79	0,11	50....	32,6	1,34	0,26
13....	34,9	1,52	0,05	50....	32,9	2,30	0,14
13....	35,0	1,81	0,04	50....	32,5	4,46	0,086
				50....	32,0	6,64	0,070

Avec les plus fortes concentrations de ce Tableau, en acide oxalique, le chloro-oxalate en excès n'est pas altéré (Cl trouvé à 13° : 7,0 pour 100; à 50°: 7,2 pour 100).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxydation des alcools sous l'influence de la chaleur seule.* Note de M. **J.-B. Senderens**, présentée par M. G. Lemoine.

Les recherches qui seront publiées à la suite de cette Note sur l'oxydation des alcools en présence de divers corps, oxydes et métaux divisés, essayés comme catalyseurs, ont, comme introduction obligée, les observations relatées dans la présente Communication. Pour bien apprécier, en effet, le rôle des corps en question comme catalyseurs oxydants des alcools, il était nécessaire de préciser la part qui revenait à la chaleur seule dans cette oxydation. Les renseignements que l'on possédait à cet égard étaient assez vagues et tendaient à faire croire que l'oxydation des alcools par la simple action de la chaleur ne se produisait guère qu'au rouge. On verra qu'elle s'opère à des températures beaucoup plus basses.

I. Les expériences ont été faites en dirigeant un mélange d'air sec et de vapeurs de divers alcools dans un tube de verre vide, chauffé par une grille à analyse, et dont un thermomètre, couché le long du tube, marquait la température.

Avec l'alcool éthylique et un courant d'air sec de 100^{cm^3} à la minute, j'ai constaté que l'oxydation de l'alcool commençait vers 400°. En élevant la température à 450°, tout l'oxygène de l'air avait disparu, comme le montre l'analyse suivante des gaz recueillis :

Gaz carbonique	1,6
Oxygène	0,0
Oxyde de carbone	12,8
Éthylène	2,4
Méthane	2,7
Hydrogène	5,4
Azote	75,1

Avec les alcools isobutylique

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \Big> CH - CH^2OH$$

et isoamylique

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \Big> CH - CH^2 - CH^2OH,$$

l'oxydation par un courant d'air s'est produite à des températures plus basses que pour l'éthanol, ainsi qu'on peut le voir par le Tableau ci-après, où le degré d'oxydation de chacun de ces alcools s'appréciera d'après la quantité d'oxygène qui reste dans le gaz analysé, en même temps que par la teneur de ce gaz en CO et CO^2, le débit de l'air étant toujours de 100^{cm^3} à la minute :

Mélange d'air sec et des alcools:

	Éthylique		Isobutylique		Isoamylique	
Température	405°.	450°.	400°.	435°.	380°.	410°.
CO^2 pour 100	0,6	1,6	0,8	2	1,2	1,6
Oxygène	18,8	0,0	17,6	0,0	18,4	0,0
Oxyde de carbone	0,0	12,8	0,4	11,2	0,0	12,4

Il résulte des données inscrites dans ce Tableau qu'aux températures de 380° pour l'alcool isoamylique, et de 400° et 405° pour les alcools isobutylique et éthylique, il y a déjà un commencement d'oxydation, et que tout l'oxygène de l'air, pour un débit de 100^{cm^3} à la minute, est absorbé par ces alcools à 410°, 435°, 450°. On voit aussi qu'il se forme, en majeure partie, de l'oxyde de carbone, lequel, avec la petite quantité de gaz carbonique, correspondrait aux réactions :

(1) $$\underset{\text{Alcool.}}{C^nH^{2n+1}OH} + 2nO = nCO + (n+1)H^2O,$$

(2) $$\underset{\text{Alcool.}}{C^nH^{2n+1}OH} + 3nO = nCO^2 + (n+1)H^2O.$$

En partant de ces équations, si l'on calcule l'oxygène absorbé par la for-

mation de CO, de CO^2 et de l'eau qui leur correspond, d'après les données des Tableaux ci-dessus, on ne retrouve qu'une partie de l'oxygène apporté par l'air. Dans le cas de l'alcool éthylique, par exemple, à la température de 450°, en tenant compte de la teneur du gaz recueilli en hydrogène, éthylène et méthane, il reste environ 3 pour 100 de l'oxygène de l'air, non utilisés par les réactions (1) et (2). Cela tient à ce que cet oxygène a été employé pour former de l'aldéhyde et de l'acide. C'est ainsi que l'alcool isoamylique a fourni, après 5 heures d'opération à 400°-410°, $1^g,5$ d'acide isovalérique et $2^g,2$ d'aldéhyde. A des températures plus hautes, l'aldéhyde et l'acide diminuent au profit de CO et de CO^2.

II. La connaissance de ces faits m'a permis de constater que certaines substances qui m'avaient paru tout d'abord d'assez bons agents d'oxydation, n'étaient en réalité que des catalyseurs médiocres; tels sont le *magnésium* en tournure, le *zinc* finement granulé, l'*aluminium* en poudre. Si l'on dirige sur ces métaux un mélange d'alcool isoamylique et d'air sec (100^{cm^3} à la minute), il faut chauffer vers 400° pour que l'oxygène de l'air soit en majeure partie, sinon totalement absorbé et remplacé par CO et CO^2, comme ci-dessous :

	Magnésium.	Aluminium.	Zinc.
CO^2 pour 100	3,8	3,0	3,2
Oxygène	1,2	1,8	0,0
Oxyde de carbone	9,4	9,2	9,6

Ces métaux n'augmentent pas de poids et conservent l'éclat métallique, ce qui semblerait indiquer qu'ils agissent comme catalyseurs; mais leur action catalytique doit être très faible, car, à 400°, ainsi qu'on l'a vu plus haut, l'alcool isoamylique s'oxyde de lui-même à l'air, et les proportions de CO^2 et de CO sont peu différentes dans les deux cas.

L'*anhydride molybdique*, l'*oxyde tungstique bleu*, la *thorine*, la *silice*, etc. se comportent à peu près comme les métaux précédents. Pour apprécier la différence qui existe entre cette catégorie de corps et les vrais catalyseurs oxydants, il suffira de comparer, d'après l'analyse des gaz recueillis, l'oxydation de l'éthanol par l'air en présence de la silice, et la même oxydation sous l'influence de l'anhydride vanadique V^2O^5, dont les propriétés catalytiques oxydantes ont été signalées par Naumann, Mieser et Lidenbaum [1].

---

(1) *Journ. f. prakt. Ch.*, t. LXXV, 1907, p. 146-147.

	SiO^2.		V^2O^5.	
Température de la réaction	320°.	410°.	320°.	375°.
Vitesse par minute du gaz dégagé	100cm³	100cm³	150cm³	200cm³
Gaz carbonique pour 100	1,8	3,2	6,2	6,8
Oxygène non absorbé	14,5	5,2	0,0	0,0
Oxyde de carbone	0,0	6,6	5,7	6,0
Éthylène	0,0	5,8	2,5	2,6
Méthane	0,0	0,0	3,2	4,2
Azote	83,7	79,2	82,4	80,6

Par où l'on voit qu'avec V^2O^5, et pour un dégagement gazeux de 150cm³ à la minute, tout l'oxygène de l'air est absorbé à 320°, tandis qu'avec la silice, pour une vitesse moindre du gaz, il reste 5,2 pour 100 d'oxygène non absorbé, à 410°, c'est-à-dire à une température ou l'éthanol est oxydé par l'air sous la seule influence de la chaleur.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle série d'isopyrazolones.* Note de M. G. Favrel, présentée par M. A. Haller.

Dans un travail antérieur (¹), j'ai établi qu'en faisant réagir les éthers acétylacétiques γ-chlorés sur les chlorures diazoïques, on obtenait les hydrazones-3 de ces mêmes éthers γ-chlorés.

En poursuivant l'étude des propriétés de ces hydrazones, j'ai été conduit à la préparation d'une nouvelle série de corps que l'on obtient ainsi qu'il suit :

10g de phénylhydrazone-3 de l'acétylacétate d'éthyle γ-chloré sont pulvérisés finement et mélangés à 200cm³ d'eau distillée tenant en dissolution 2g de soude.

Le mélange agité fréquemment donne, au bout de 12 heures, une solution jaune clair dont on ne sépare par filtration qu'un faible résidu d'hydrazone non décomposée. Si l'on ajoute alors au liquide filtré 2cm³ d'acide chlorhydrique pur étendu de 20cm³ d'eau distillée, on obtient un précipité blanchâtre qui ne tarde pas à devenir cristallin. Cependant, quelquefois le précipité formé d'abord se rassemble en une huile jaunâtre qui ne se solidifie que plusieurs jours après en une masse de cristaux.

Quoi qu'il en soit, le précipité, après lavage et dessiccation, est dissous dans l'alcool bouillant, d'où il se sépare, par refroidissement et évaporation à l'air libre, de longues aiguilles brillantes à peine colorées en jaune, fondant à 258°-260°.

(¹) Favrel, *Comptes rendus*, t. 145, 1907, p. 194.

Ces cristaux ont la composition d'une phénylisopyrazolone qui se serait produite d'après l'équation suivante :

$$\begin{array}{l} C^2H^5CO^2-C\!=\!\!=\!C(CH^2Cl)-CO \\ \quad Az\!-\!AzH(C^6H^5) \end{array} + NaOH = NaCl + H^2O + \begin{array}{l} C^2H^5CO^2-C\!=\!\!=\!C(CH^2)-CO \\ \quad Az\!-\!Az(C^6H^5) \end{array}$$

Du reste, la détermination du poids moléculaire de ce corps, par cryoscopie dans l'acide acétique, montre qu'il s'agit bien d'un corps ayant cette constitution (ou la forme tautomère correspondante) et non de celui de formule double, qui résulterait de la soudure de 2^{mol} de l'hydrazone primitive avec élimination de 2^{mol} de chlorure de sodium et de 2^{mol} d'eau.

En opérant exactement de la même manière avec l'orthotoluilhydrazone-3 de l'acétylacétate d'éthyle γ-chloré, j'ai pu obtenir : *l'orthotoluilisopyrazolone carbonate d'éthyle*, cristaux faiblement jaunes, très solubles dans l'alcool éthylique d'où elle cristallise difficilement. Ces cristaux, après purification, fondent à 66°-68°.

La paratoluilhydrazone-3 de l'acétylacétate d'éthyle γ-chloré est transformée de même en :

Paratoluilisopyrazolone carbonate d'éthyle qui se présente en beaux cristaux aiguillés à peine jaunes, solubles dans l'alcool, fondant à 111°-112°.

Enfin, dans les mêmes circonstances, les hydrazones de l'acétylacétate de méthyle γ-chloré ont fourni les corps suivants :

1° La *phénylisopyrazolone carbonate de méthyle*, petites aiguilles blanches solubles dans l'alcool méthylique, fondant à 85°-87° ;

2° L'*orthotolylisopyrazolone carbonate de méthyle* fondant à 178°, cristaux blanchâtres, très solubles dans l'alcool méthylique ;

3° La *paratolylisopyrazolone carbonate de méthyle*, poudre cristalline jaune fondant à 218°-220°.

Tous ces corps se dissolvent dans l'alcool et donnent, par addition d'une goutte de chlorure ferrique dilué et neutre, une coloration bleue intense qui disparaît par les acides. Ils se dissolvent également tous dans les solutions alcalines faibles et dans les acides concentrés chauds, mais moins bien dans les acides dilués.

En résumé, les hydrazones des éthers acétylacétiques γ-chlorés se transforment, sous l'influence des solutions de soude diluées, en isopyrazolones d'un nouveau type qui doivent être désignées comme des isopyrazolones-4.

Les éthers acétylacétiques γ-bromés conduisent aux mêmes résultats, mais plus difficilement.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur le rapport, dans les tissus végétaux, des bases et des acides minéraux.* Note de M. G. **André**, présentée par M. A. Gautier.

La nutrition minérale des végétaux s'effectue aux dépens des substances salines que leurs racines puisent dans le sol : phosphates, sulfates, chlorures, nitrates; en laissant de côté les légumineuses, capables d'emprunter directement l'azote à l'atmosphère. Si, pendant toute la durée de l'existence d'une plante, on suppose qu'il ne se produise d'élimination de bases, ni par excrétions radicales, ni par les organes aériens que lave l'eau de pluie, on doit retrouver, à tous moments de la végétation, une quantité de bases strictement équivalente à celle des acides qui ont pénétré, à l'état de sels, dans cette plante. Or Warington (*Ann. agron.*, t. XXVI, 1900, p. 246) a montré, par de nombreux calculs effectués sur des végétaux très variés, que la proportion des bases est loin d'être suffisante pour saturer les acides minéraux proprement dits, ainsi que l'azote, si l'on admet que ce dernier élément n'a pénétré que sous forme de nitrates. D'où cette conclusion : que, dans le cours de la végétation, et surtout à partir de l'époque de la maturation, une partie des bases retournerait au sol par voie d'exosmose, *à moins que tout l'azote de la plante ne provienne pas exclusivement de la forme nitrique.*

I. — Voici, dans cet ordre d'idées, les résultats que fournit l'orge (*Comptes rendus*, t. 154, 1912, p. 1627 et 1817), dont j'ai étudié l'évolution saline.

(I, 10 juin 1911, épis apparents; II, 23 juin, épis en fleurs; III, 7 juillet, début de la maturation; IV, 20 juillet, maturation complète; V, 2 août, maturation dépassée.) Dans 100 plantes séchées à 110° on a :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Azote total	7,028 g	8,693 g	10,422 g	12,389 g	10,361 g
PO^4H^3	4,676	6,129	6,880	7,142	7,141
SO^3	3,682	3,451	4,983	5,227	5,089
Cl	1,116	1,238	1,148	0,967	0,877
CaO	3,749	4,468	4,584	4,982	3,892
MgO	1,585	2,052	2,294	2,516	2,252
K^2O	9,641	10,804	9,855	8,906	6,656
Na^2O	3,869	2,952	1,792	1,948	1,289

Le calcul de la saturation des bases par les acides peut être effectué de la façon suivante : l'acide phosphorique, que nous supposerons saturé, répond à 3^{at} d'azote ($N^3 = 42$); l'acide sulfurique, à 2^{at} ($N^2 = 28$); le chlore, à 1^{at} ($N = 14$). Chacune des bases CaO, MgO, K^2O, Na^2O répond à 2^{at} d'azote ($N^2 = 28$). La silice a été supposée libre, ainsi que la chose est admise généralement. On obtient alors les chiffres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Bases totales exprimées en azote.......	7^g,595	8^g,214	7^g,636	7^g,778	6^g,082
Bases saturées par PO^4H^3, SO^3 et Cl...	3,733	4,322	5,144	5,270	5,186
Bases attribuables à l'azote.........	3,862	3,892	2,492	2,508	0,896
Azote total dans les plantes...........	7,028	8,693	10,422	12,389	10,361
Azote non représenté par des bases.....	3,166	4,801	7,930	9,881	9,465
Azote pour 100 de l'azote total.........	45,04	55,22	76,08	79,75	91,35

L'examen des chiffres inscrits dans la colonne I, par exemple, comporte les conclusions suivantes : ou bien il existe une proportion de 45,04 pour 100 de l'azote qui a pénétré dans la plante sous une forme autre que celle d'azote nitrique, ou bien une certaine quantité des bases absorbées a disparu. On remarquera que la quantité de l'azote non représenté par des bases, pour 100 de l'azote total, augmente à mesure qu'on se rapproche de la fin de la végétation, ainsi que l'avait déjà énoncé Warington. Cet excédent d'azote ne saurait être mis exclusivement sur le compte de la perte des alcalis à partir de la troisième prise d'échantillon, puisqu'on observe un fort excédent avant cette période, c'est-à-dire à un moment où il y a absorption continue des bases venues du sol. Il semble donc que l'hypothèse de l'absorption de l'azote sous une forme autre que celle de nitrates présente ici, comme dans les cas analogues, un certain degré de vraisemblance. Le *lin* (*Comptes rendus*, t. 156, 1913, p. 1164) se conduit d'une façon identique.

II. Cependant, à côté des plantes très nombreuses qui se comportent comme l'orge et le lin, on rencontre d'autres végétaux chez lesquels on observe le phénomène inverse d'un excédent de bases par rapport à la quantité susceptible de fournir des sels avec les acides phosphorique, sulfurique, nitrique et avec le chlore. Voici, en effet, ce que donne la *spergule* (*loc. cit.*) :

(I, 29 mai 1912, début de la floraison; II, 14 juin, floraison générale; III, 28 juin, début de la fructification; IV, 15 juillet, fructification; V, 29 juillet, fructification complète.) Dans 100 plantes séchées à 110° on a :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Azote total	1g,307	1g,973	2g,862	5g,244	8g,525
PO^4H^3	0,450	1,613	1,789	2,346	2,586
SO^3	0,159	0,914	1,146	1,638	1,834
Cl	0,124	0,363	0,579	0,996	1,299
CaO	0,814	2,150	2,953	5,469	8,414
MgO	0,415	1,413	2,346	2,777	4,974
K^2O	2,055	5,853	7,923	12,204	14,283
Na^2O	0,182	0,687	1,157	1,181	1,652

En effectuant le calcul de la saturation des bases par les acides, comme il a été fait pour l'orge, on a les résultats suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Bases totales exprimées en azote	1g,390	4g,113	5g,995	8g,838	12g,680
Bases saturées par PO^4H^3, SO^3 et Cl	0,296	1,153	1,395	1,970	2,262
Bases attribuables à l'azote	1,094	2,960	4,600	6,868	10,418
Azote total dans les plantes	1,307	1,973	2,862	5,244	8,525
Azote en excès (+) ou en défaut (−) par rapport aux bases	+0,213	−0,987	−1,738	−1,624	−1,893
Azote pour 100 d'azote total	16,29	50,02	60,72	30,96	22,20

Dans le cas de la spergule, dont les éléments minéraux n'avaient pas subi de pertes au cours de la végétation, la première prise d'échantillon fournit seule une certaine quantité d'azote non saturé par les bases, s'élevant à 16,29 pour 100 de l'azote total. Dans les quatre autres prises, il y a *excédent de bases*. On peut expliquer la chose en admettant que, vraisemblablement, la chaux et la magnésie, d'une manière partielle sans doute, ont été empruntées au sol par les racines sous forme de bicarbonates. Cette absorption a été maxima au moment de la fin de la floraison du végétal ; elle s'est ralentie dans la suite. Il en résulte que la spergule, plante annuelle, arrivée à son complet état de maturité, au lieu de présenter un déficit de bases par rapport à l'azote, ainsi que les nombreux végétaux examinés par différents auteurs, par Warington en particulier et par moi-même pour l'orge et le lin, renferme, au contraire, *un excès de bases* par rapport à l'azote total. C'est au moins ce qui s'est passé dans l'année ici considérée (1912).

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Le latex de* Ficus coronata, *suc pancréatique végétal incomplet, sans amylase et à diastase protéolytique prédominante. Comparaison avec celui du* Ficus Carica. Note de M. C. **Gerber**, présentée par M. L. Guignard.

Ce latex, que nous devons à l'obligeance de M. Rivière, le savant directeur du Jardin d'essai du Hamma, près d'Alger, est remarquable par l'absence presque complète de caoutchouc. Aussi est-il incolore au moment où il sort de l'arbre; mais il devient rapidement rouge brun, tout en restant transparent.

a. Absence d'amylase. — Mélangé à la dose de 1^{cm^3} à 100^{cm^3} d'empois d'amidon ou d'une solution d'amidon soluble, soit de Zulkowsky, soit de Fernbach-Wolff à 5 pour 100 dans l'eau distillée, nous n'avons pas pu constater, même après 72 heures d'action à 50°, la formation de sucres réducteurs, alors que des expériences, faites le même jour, à la même température et avec les mêmes quantités de latex de *Ficus Carica* et de solutions amylacées, ont donné, en 1 heure, les quantités de maltose suivantes :

Empois.	Zulkowsky.	Fernbach-Wolff.
$0^g,60$	$1^g,30$	$1^g,40$

Le latex de *Ficus coronata* diffère donc de celui de *Ficus Carica* par l'absence d'amylase. En cela, il se rapproche de celui de *Morus alba* qui, comme nous l'avons montré, se distingue de celui de *Morus nigra* par l'absence de la même diastase.

b. Existence d'une lipodiastase moyennement active. — L'activité lipolytique du latex de *Ficus coronata*, mesurée d'après son action sur le jaune d'œuf, est deux fois plus forte que celle de *Ficus Carica*. Un peu plus thermostabile que la lipase de ce dernier (il faut chauffer le latex de *Ficus coronata* 30 minutes à 65°, et il suffit de chauffer celui de *Ficus Carica* le même temps à 60° pour détruire leurs propriétés saponifiantes), la lipase de *Ficus coronata* est, par contre, moins sensible aux acides que celle-ci. Le rapport des pouvoirs lipolytiques à l'optimum d'acidité, et en absence de cet électrolyte, est : *Ficus coronata* 1,50; *Ficus Carica* 3.

c. Existence d'un ferment protéolytique très actif. — Le pouvoir protéolytique du latex de *Ficus coronata*, mesuré d'après son action coagulante sur le lait, est à peu près quatre fois plus forte que celle du latex de *Ficus Carica*. C'est, de tous les latex que nous avons étudiés jusqu'ici, le plus actif sur le lait.

Sa présure est plus thermostabile que celle de *F. Carica*. Un séjour de 30 minutes à 70°, qui la rend seulement trois fois moins active, rend celle du Figuier commun huit fois moins coagulante; il faut 10 minutes de chauffe à 85° pour la détruire, alors qu'il suffit de 2 minutes à la même température pour faire perdre à la présure de *F. Carica* toute activité.

Comme le latex de *Ficus Carica*, celui de *F. coronata*, à doses faibles, coagule, à

toutes températures, le lait bouilli mieux que le lait cru, et à doses minimes il ne coagule que le lait bouilli. Sa diastase, néanmoins, est moins strictement une présure du lait bouilli que celle du premier latex. A 50°, en effet, avec des latex dilués à $\frac{1}{400}$: dans le cas du lait cru, il a été impossible d'obtenir de coagulation dans les limites de l'expérience (360 minutes) avec $0^{cm^3},02$ (*F. coronata*) et avec une dose huit fois plus forte (*F. Carica*) pour 5^{cm^3} de lait, tandis que dans le cas du lait bouilli, nous avons observé de très belles coagulations avec $0^{cm^3},005$ (*F. coronata*) au bout de 100 minutes et avec une dose seulement quatre fois plus forte (*F. Carica*) au bout de 80 minutes.

La présure de *F. coronata* se comporte absolument de la même façon que celle de *F. Carica* en présence des divers électrolytes qui peuvent se diviser en trois groupes. Les uns sont accélérateurs à toute dose et d'autant plus accélérateurs que la dose est plus élevée. Tels sont : les acides, sauf l'acide chromique ; les sels acides, sauf les bichromates ; les sels neutres des métaux alcalins ne précipitant pas la chaux, sauf les chromates et les citrates, les sels neutres des métaux alcalino-terreux, ceux des métaux du groupe du fer et du manganèse, etc. Nous donnerons ici comme exemple l'acide borique.

D'autres sont retardateurs à faibles doses, parfois empêchants à doses moyennes, accélérateurs à doses plus élevées. Tels sont les éléments halogènes (chlore, brome, iode), l'acide chromique, les chromates neutres, les sels neutres de zinc, de cadmium, de nickel, de cobalt, etc. Nous donnerons ici comme exemple le chlorure de cadmium.

Les derniers, enfin, sont retardateurs à doses infimes ou faibles, empêchants à doses faibles ou moyennes et fortes. Tels sont l'eau oxygénée, les sels neutres d'argent, de cuivre, de mercure, d'or, de platine, les alcalis, les dichromates, les citrates et les sels neutres des métaux alcalins précipitant la chaux (fluorures, oxalates, etc.). Nous donnerons ici comme exemple le chlorure de cuivre.

Acide borique. — Lait bouilli 5^{cm^3} ; $\frac{\text{latex}}{800}$ $0^{cm^3},05$; 50°.

Mol.-milligr. par litre.	0	10	25	50	100	250
Min. pour coag.......	40	36	30	22	16	10

Chlorure de cadmium. — Lait bouilli 5^{cm^3} ; $\frac{\text{latex}}{250}$ $0^{cm^3},05$; 50°.

Mol.-milligr. par litre..	0,00	0,25	0,50	1,25	2,50	5
Min. pour coag.......	6	18	23	25	18	coagule sans présure

Chlorure de cuivre. — Lait bouilli 5^{cm^3} ; $\frac{\text{latex}}{100}$ $0^{cm^3},05$; 50°.

Mol.-milligr. par litre.	0,00	0,03	0,06	0,12	0,25	0,50
Min. pour coag.......	2,30	6	19	35	195	∞

En résumé, le latex de *Ficus coronata* contient une lipase moyennement active, une diastase protéolytique extrêmement forte et pas d'amylase. Il

entre, avec celui de *Morus nigra* que nous avons étudié antérieurement [1], dans le groupe des sucs pancréatiques végétaux incomplets et y constitue le type à ferment protéolytique du lait bouilli, très sensible aux sels d'argent, de cuivre, de mercure, d'or, de platine, aux halogènes et à l'eau oxygénée qui exercent sur ses actions diastasiques une influence éminemment défavorable; le latex de *Morus nigra* constituant, au contraire, le type à ferment protéolytique du lait cru, sur les actions diastasiques duquel ces électrolytes agissent d'une façon favorable, quelquefois indifférente, rarement faiblement défavorable.

Le latex de *Ficus coronata* occupe donc, dans ce premier groupe, la place qu'occupe, dans le groupe des sucs pancréatiques végétaux complets, celui de *Ficus Carica*, deux fois moins lipolytique, quatre fois moins protéolytique, mais possédant une amylase, alors que le latex de *Morus nigra* y occupe la place qu'occupe dans le second groupe les latex du *Broussonetia*, de *Maclura*, de *Morus alba*, etc.

BOTANIQUE. — *Mission de Gironcourt*, 1908-1909. *Résultats botaniques.* Note de M. DE GIRONCOURT, présentée par M. Edmond Perrier.

Au cours de ma mission de 1908-1909 en Afrique occidentale française et étrangère, des échantillons botaniques ont été recueillis en conserve sèche, doublés d'inflorescences conservées au formol.

Les récoltes ont commencé au sommet de la boucle du Niger dans la région dite *des Mares* où elles ont eu lieu (novembre-décembre) 3 mois après l'époque pluvieuse; elles se sont ensuite poursuivies au Dahomey (mars-mai), en Nigéria (avril), au Togo (juin) et en Côte de l'Or (juillet). Le plus grand nombre des plantes rapportées provient du Haut Dahomey dont la flore n'avait pas encore été déterminée. Mon arrivée en ce pays coïncidant avec les premières précipitations d'eau de la saison des pluies (avril) faisant épanouir les enveloppes florales, la saison était la plus favorable ; la récolte botanique s'est effectuée principalement vers le 10° Nord.

Aux herbiers correspond un répertoire détaillé et une carte d'ensemble. Le répertoire donne, pour chaque numéro, les indications de date, de lieu, d'habitat, de nature du sol, les dénominations diverses en dialectes bam-

---

[1] *Réunion biologique de Marseille*, t. LXXIV, p. 1109.

bara, tamachèque, songhoy (boucle du Niger), dendi, djerma (Niger), cotocoli (Haut Dahomey), kabbré (Haut Togo), bariba (Moyen Dahomey), ou dahoméen d'Abomey, puis divers renseignements de source indigène concernant les propriétés, usages, utilisations de ces plantes.

Afin de restreindre autant que possible les écarts d'appréciation inévitables en matière de documentation locale, aucune indication indigène n'a été admise à figurer au répertoire si elle n'a pu être obtenue d'au moins deux sources indépendantes.

Un ensemble de déterminations a été mené à bien, et comprend entre autres :

Acanthacées : *Asyztasia gangetica* Nees; *Justicia flava* Vahl; *Nelsonia brunelloïdes* C. R. Amarantacées : *Celosia argentea* L.; *Trigyna* L. Anacardiacées : *Lannea* sp. Anonacées : *Anona senegalensis* Pers. Asclépiadées : *Raphionacme*, cf. *Broercacia* Scott. Bignonacées : *Stereospermum kunthianum* Ch. Buxacées : *Cochlospermum tinctorum* A. Rich. Borraginées : *Heliotropium indicum* L., *nudulatum* Vahl., *stigosum* Wild.; *Trichodesma africanum* R. Br. Capparidacées : *Cadaba farinosa* Forsk; *Cratæva religiosa* L.; *Hibiscus furcatus* Roxb., *glaber* Gürk. Caryophyllées : *Polycarpæa corymbosa* Lam. Célastomacées : *Gymnosporia senegalensis*, var. *spinosa* Engl. Combrétacées : *Combretum argyrostrichum* Wehr, cf. *omalzecus* S. D.; *Indigofera affinis* L.; *Terminalia*, cf. *seifonophyllum* Dies. Commélinacées : *Aneilema*, cf. *lanceolatum* Benth.; *Buforestia imperforata* C.-B. Clarke; *Commelina Vogelii* C. B.; *Cyanotis*, aff. *C. angustuæ* Clarke; *Pollia* sp. Composées : *Ageratum conyzoïdes; Bidens chilensis* D. C.; *Centaurea præcox* O. H.; *Coniza segyptiaca* D.; *Chrysantellum indicum* D. C.; *Januaca arborescens; Plecotaxis rugosa* D. C.; *Senecio vulgaris* L. Convolvulacées : *Ipomœa convolvulifolia* Hall. Crassulacées : *Cussonia*, cf. *Barteri* Seem. Cucurbitacées : *Physedra elegans* Harms et Gilg.

Graminées (dét. Hackel) : *Aristida nigritiana* Hack.; *Cenchrus catharticus* Del.; *Chloris punctulata* Hochst; *Elionorus elegans* Kimth; *Panicum bomense* Hack., *semialatum* R. Br., *turgidum* Forsk. Euphorbiacées : *Bridelia ferruginea* Benth. in Hook; *Chrozophora Brocchiana* Vis. Sch.; forma nova (Engler : in *Pflanzenreich*) : *Euphorbia convulvoïdes* Hochst; *Excæcaria grahami* Stopf.; *Phyllanthus pentandrus* Schum et Thorm.

Labiées : *Ocimum canum* L. Légumineuses (dét. Harms) : *Acacia albida* Def., *pennata* Wild; *Aeschynomene indica* L.; *Bauhinia rufescens* Lam.; *Cassia Liberiana* D. C., *mimusoïdes* L., *nigricans* Vahl.; *Crotalaria striata; Desmodium gangeticum* D. C., *mauritianum; Dolichos argenteus* Wild.; *Eriosema cajanoïdes* Hook; *Glycine holophylla* Taub.; *Indigofera bracteola* D. C., *diphylla* Vent., *hirsuta* L.; *Leptadenia spartum; Lonchocarpus cyanescens* Benk; *Mucuna*, aff. *flagellipes* Vogel; *Swartzia madagascariensis* Des.; *Tephrosia obcordata* Bak. Liliacées : *Anthericum* sp.; *Eriospermum* sp.; *Urginia* sp. Lythracées : *Ammania senegalensis* Lam. Malvacées : *Abutilon*, cf. *indicum* L. Swett; *Hibiscus canna-*

binus L.; *Malachra radiata* L.; *Sida linifolia, rhombifolia* L., *spinosa* L.; *Urena lobata* L. Mélastomacées : *Dissotis froingiana* Hook, *rotundifolia* Triane. Nyctaginées : *Bœrhadivia paniculata* Rich.

Nymphæacées : *Nymphæa micrantha* Guill. et Per. Orobanchées : *Cistanohe lutea* Linh. et Hoff. Papavéracées : *Argemone mexicana* L. Pédalinées : *Sesamum indicum* L. Polygalées : *Securidaca longepedunculata* Fres. Portulacées : *Talinum cuneifolium* Wild. Rubiacées : *Crossopterix africana* K. Sels; *Fadogia Cunkowskyi* Schuf.; *Feretia apodanthera* Schw.; *Gardenia Thunbergia* L.; *Mitracarpum senegalense* D. C.; *Sabicea* sp.; *Oldenlandia* sp. Sapindacées : *Boscia* nova species, aff. *B. octandra* Hochst; *Cardiospermum halicacabum; Paullinia pinnata* L. Scitaminées : *Kæmpfera æthiopica* Benth. Scrofulariées : *Cycnium camporum* Engl.; *Scoparia dulcis* L.; *Sopubia ramosa* Hochst. Solanées : *Physalis angulatus* L. Thyméléacées : *Guidia chrysantha* Solm.; *Kraussiana* Meiss. Tiliacées : *Grewia*, ex aff. *voodiana* K. Sil., cf. *mollis* Juss. Urticacées : *Pilea* sp. Verbénacées : *Lantana valvifolia* Jacq.; *Stachytarpheta angustifolia* Valh.; *Vitex cuneata* Schum. Violacées : *Fossidium enneaspermum* Vent. Vitacées : *Cissus*, cf. *juncea* Webb., *populnea* Guil. et Perr. Vitées : *Ampelocissus cinnamochroa* Planch., *salmonea* Planch.

Le répertoire de ces herbiers distingue et décrit un grand nombre de plantes à feuilles ou graines alimentaires servant parfois de base alimentaire aux indigènes (*Cenchrus*, *Nymphrea*, etc.), à fruits comestibles; il apprécie en valeur pastorale les divers éléments des herbages (plantes consommables ou non, recherchées ou non des chameaux, bœufs, chevaux, ânes, moutons ou chèvres); il indique les utilisations tinctoriales, de tannage ou médicinales (aphrodisiaques, remèdes, poisons de pêche, etc.).

Certains échantillons ont fait l'objet d'une étude spéciale à cause de leur intérêt spécifique (formes nouvelles) ou de leur valeur d'utilisation. Il en est ainsi, par exemple, du *Bridelia ferruginea* Benth. qui, au Haut Togo, permet, par le broyage de son écorce avec de l'argile, la fabrication de terrasses imperméables et lavables (castels des indigènes Sombas, etc.).

Enfin, un ensemble de photographies de stations botaniques reproduit l'aspect des échantillons en leurs peuplements spontanés, par exemple *Aristida pungens*, *Cratæva religiosa* L., *Bridelia ferruginea* Benth., *Cochlospermum tinctorum* Rich., etc., etc.

Ces récoltes botaniques (¹) sont les premières qui aient été effectuées au Haut Dahomey.

(¹) Les récoltes botaniques (herbiers) de la mission de Gironcourt, 1911-1912, ont été relatives à la flore du grand cratère du Manengouba (2700^m), au Cameroun, et aux fougères de la grande forêt de ce même pays.

BOTANIQUE. — *Sur la cytologie des suçoirs micropylaires de l'albumen de* Veronica persica. Note de M. **Paul Dop**, présentée par M. Gaston Bonnier.

On sait, à la suite des travaux d'un grand nombre d'histologistes, que le noyau joue un rôle actif dans l'élaboration des produits de sécrétion cellulaire. J'ai cherché à préciser ce rôle dans les cellules haustorielles de l'albumen de quelques Angiospermes. Cette Note se rapporte aux résultats fournis par l'étude du suçoir micropylaire de l'albumen de *Veronica persica* Poir.

Ce suçoir est une énergide 4-nucléée (je l'ai observée une fois cependant 6-nucléée) dont l'origine et l'évolution sont tout à fait comparables aux faits décrits par Buscalioni sur *V. hederæfolia* L. et par Schmid sur la même espèce et sur *V. Chamædrys* L. Au début cette cellule 4-nucléée est localisée dans la cavité micropylaire; puis elle se développe en détruisant les tissus de la base du funicule. Elle se comporte comme un véritable parasite et, par ses ramifications, elle finit par envelopper complètement la base du faisceau conducteur du funicule. Quand son développement est terminé, les diverses régions de ce suçoir sont le siège d'une abondante formation de poutrelles de cellulose enchevêtrées.

L'évolution des noyaux de ce suçoir est la suivante :

Au début, ces noyaux sont semblables à ceux de l'albumen. Leur forme est ovoïde ou sphérique. Leur chromatine ne forme pas de réseau bien défini, mais se présente sous la forme de granulations de petite taille, sphériques ou irrégulières, quelquefois réunies par de fins filaments. A ce stade, la chromatine est fortement basophile. Le nucléole est unique, à contour régulièrement ovoïde ou sphérique, et présente fréquemment une zone claire centrale. Quoique fixant bien la safranine et l'hématoxyline, ferrique, cet élément n'est pourtant pas chromatique, car par les teintures véritablement électives comme le triacide d'Erlich ou par des régressions suffisantes, il apparaît nettement acidophile. Dès que le suçoir se développe en digérant les tissus voisins, la structure des noyaux se modifie. La chromatine s'isole du nucléole par une vacuole claire, concentrique à ce dernier, et elle montre, en même temps, une déchromatisation nette de la plupart de ses granulations. Au même stade, le nucléole se déforme légèrement; il émet des fragments de taille et de forme variables, mais toujours en petit nombre, qui viennent souvent s'appliquer à l'intérieur de la membrane nucléaire; en même temps, quelques zones claires apparaissent dans sa masse et correspondent sans doute aux régions d'émission des éléments précédents. Cependant le nucléole et les éléments qui en dérivent ne paraissent encore subir aucun phénomène de désorganisation, car des aspects analogues se rencontrent dans les cellules de l'endosperme.

Le phénomène essentiel présenté par le noyau à ce stade est donc l'apparition, dans sa chromatine, de granulations acidophiles. Ce fait est bien connu dans les cellules sécrétives, comme Zacharias, Huie, Schniewind-Thiess, Rosenberg, Nemec, Tischler, Maziarski, Nicolosi-Roncati, etc., l'ont montré. Il est, dans le cas actuel, en relation avec l'existence d'un chondriome très net dans le cytoplasma. Ce chondriome, formé de chondriocontes courts et flexueux, de grains mitochondriaux isolés ou souvent groupés en chondriomites, de gros grains de sécrétion pleins ou vacuolisés, est comparable au chondriome que Guilliermond a décrit dans quelques ovules. Il est probable, comme l'admet Maziarski dans les cellules sécrétrices animales, que la chromatine échappée du noyau imprègne les formations mitochondriales qui sont comme on le sait d'origine cytoplasmique. Peut-être cette chromatine joue-t-elle un rôle dans l'élaboration des diastases aux dépens des pains de sécrétion. Et cela est conforme aux idées de Torrey et de Reed qui voient dans le noyau l'agent essentiel des processus diastasogènes, dans l'épiderme du cotylédon des Graminées par exemple.

Quand le suçoir a terminé son développement, à la période d'activité zymogène, succède la sénilité, caractérisée par l'apparition dans le cytoplasma de nombreuses vacuoles et de poutrelles cellulosiques. Ces dernières apparaissent sous formes de granulations qui se fusionnent ensuite, suivant le processus bien établi par Tischler dans les cellules haustorielles analogues des *Pedicularis*. Il m'a même paru que ces granulations se formaient à l'intérieur de grains de sécrétions d'origine mitochondriale, qui constitueraient ainsi des plastes formateurs de cellulose, analogues aux chloro- et aux leucoplastes. En même temps, les noyaux ont subi des modifications importantes. Leur taille est devenue géante et leurs contours irréguliers à aspect amiboïde. La chromatine se présente en granules de dégénérescence qui fixent d'abord nettement la laque ferrique d'hématoxyline, puis disparaissent peu à peu. Quant aux nucléoles, leurs dimensions ont considérablement augmenté; leur aspect devient lobé, amiboïde, et ils finissent par se fragmenter. En même temps, leur masse se creuse d'un réseau de vacuoles qui les transforment en un véritable tissu spongieux. Ils perdent leur substance nucléolaire qui diffuse probablement dans les ramifications des suçoirs. Conformément à l'opinion de Strasburger qui a montré que la formation des membranes cellulosiques dépendait surtout des substances contenues dans le noyau et en particulier dans le nucléole, il est possible d'admettre que la substance nucléolaire diffusée joue le rôle essentiel dans l'élaboration des grains de cellulose. Cette manière de voir

est d'autant plus vraisemblable que Maziarski a montré que le nucléole fournissait directement le matériel de sécrétion dans les glandes filières des larves des Lépidoptères.

En résumé, il est possible de diviser l'évolution du suçoir micropylaire de *Veronica persica* en deux périodes :

1° Une période d'activité zymogène, où seule la chromatine semble jouer un rôle actif;

2° Une période de sénilité, caractérisée par la dégénérescence de la chromatine et le maximum d'activité du nucléole dont la substance servirait à l'élaboration de granulations cellulosiques.

Dans ces deux périodes, l'élaboration des produits sécrétés, diastases et cellulose, se ferait par l'intermédiaire de grains de sécrétion dérivés du chondriome.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la formation de l'anthocyane au sein des mitochondries*. Note de M. **Guilliermond**, présentée par M. Gaston Bonnier.

Nos observations ont porté presque exclusivement sur de jeunes bourgeons en voie de développement de Noyer et de Rosier.

Il est facile de constater l'origine mitochondriale de l'anthocyane dans les tissus vivants. Les feuilles de Rosier offrent, à ce point de vue, un objet d'étude exceptionnellement favorable. Il suffit pour cela d'observer dans l'eau à un fort grossissement les dents d'un fragment d'une feuille très jeune renfermant encore très peu d'anthocyane et appartenant à un bourgeon qui n'est pas encore ouvert. On peut ainsi suivre tous les stades successifs de la formation de l'anthocyane dans l'épiderme où ce pigment est presque exclusivement localisé. On constate d'abord des cellules incolores où le chondriome est peu visible, puis des cellules pourvues de nombreux chondriocontes allongés et uniformément colorés en rouge cerise par l'anthocyane. Plus loin, ces chondriocontes épaississent et forment chacun un renflement à leurs deux extrémités, ce qui leur donne l'aspect d'un haltère. La couleur du pigment s'accentue dans les renflements ainsi formés qui finissent par s'isoler par suite de la résorption de la partie effilée du chondrioconte qui les unit. Ainsi se trouvent formées, dans le cytoplasme, des sphérules imprégnées de pigment anthocyanique qui correspondent aux *cyanoplastes* décrits récemment par Politis. Ces corps grossissent, se placent sur le bord de la vacuole, puis s'introduisent dans cette dernière où ils subsistent quelque temps pour finalement se dissoudre dans le suc vacuolaire auquel ils donnent une coloration uniformément rouge. Tout cela est tellement net qu'on croirait être en présence d'une préparation colorée artificiellement. On constate les mêmes phéno-

mènes dans les feuilles de Noyer, mais avec moins de facilité par suite de l'épaisseur plus grande des feuilles.

La méthode de Regaud permet de suivre tous ces processus sur des préparations colorées. Prenons, comme exemple, la coupe d'une très jeune feuille de Noyer. Ici encore l'anthocyane est localisée uniquement dans l'épiderme. On observe dans les cellules épidermiques qui vont former de l'anthocyane un chondriome constitué par de nombreux chondriocontes. Une grande partie de ces éléments produisent bientôt sur chacune de leur extrémité un petit renflement et prennent ainsi la forme d'haltères. Dans chacun de ces renflements, on voit apparaître une vésicule analogue à celle où se dépose l'amidon dans beaucoup de plantules. Cette vésicule ne se colore pas par l'hématoxyline ferrique, mais offre une teinte jaune brillante qui correspond au pigment anthocyanique fixé et coloré en jaune par le bichromate de potassium. A un stade ultérieur, ces renflements s'isolent par résorption de la partie effilée du chondrioconte qui les unit et apparaissent dans le cytoplasme sous forme de sphérules. La masse pigmentaire contenue dans chacune de ces sphérules grossit beaucoup tout en conservant son écorce mitochondriale. Ces sphérules se disposent sur le bord de la vacuole et continuent à grossir, tandis que leur écorce mitochondriale devient de plus en plus mince et finit par disparaître totalement. Bientôt, elles s'introduisent dans la vacuole où peu à peu elles se dissolvent. La vacuole apparaît alors remplie d'un contenu finement granuleux, coloré en jaune, qui est dû à la précipitation du pigment par le bichromate de potassium.

Par sa fixation et sa coloration en jaune à l'aide du bichromate de potassium (méthode de fixation au bichromate-formol de Regaud), le pigment anthocyanique se comporte comme le tanin qui se trouve localisé dans le suc vacuolaire d'un grand nombre de cellules parenchymateuses de feuilles de Noyer et de Rosier. Frappés par cette analogie, nous avons essayé l'action des sels ferriques sur des dents de jeunes feuilles de Rosier qui montraient sur le frais tous les passages entre les chondriocontes pigmentés et l'anthocyane dissoute dans la vacuole. La réaction est facile à effectuer sous le microscope. En faisant passer un courant d'une solution de perchlorure de fer dans une préparation montée dans l'eau et en l'observant pendant un certain temps, nous avons pu constater que, à la coloration rouge primitive du pigment anthocyanique, se substitue peu à peu la teinte noire caractéristique du tanin. Cette teinte est localisée, non seulement dans les vacuoles à anthocyane, mais aussi sur le trajet des chondriocontes pigmentés et dans les sphérules formées aux dépens de ces derniers. Ces faits démontrent donc que, dans les plantes que nous avons examinées, l'anthocyane est un composé tannique.

Il est très curieux de constater que le tanin qui se forme dans les cellules qui ne renferment pas d'anthocyane et qui n'a pas, par conséquent, le caractère d'un pigment, est aussi le résultat de l'activité des mitochondries. Dans les feuilles de Noyer que nous avons observées à ce point de vue, le tanin des cellules parenchymateuses apparaît de très bonne heure à l'état de dissolution dans les vacuoles et il ne nous a pas été possible d'observer sa naissance. Par contre, on observe facilement dans les jeunes poils sécréteurs tous les stades de la formation d'un composé tannique précipitable et colorable en jaune par le bichromate et qui noircit par les sels de fer. Ce composé, qui se forme aux dépens des chondriocontes et de la même manière que l'an-

thocyane, n'est cependant pas de l'anthocyane, car les poils sécréteurs de Noyer ne renferment jamais de pigments à aucun moment de leur développement. Le tanin a donc aussi une origine mitochondriale.

Ces résultats sont intéressants non seulement parce qu'ils montrent le rôle de plus en plus important que paraissent jouer les mitochondries dans la vie cellulaire, mais encore parce qu'ils contribuent à éclaircir certaines questions physiologiques relatives à l'anthocyane. Ils semblent confirmer l'opinion récemment soutenue par Raoul Combes et V. Grafe que l'anthocyane n'est pas le résultat de l'oxydation de glucosides préexistants dans la cellule, mais est pour ainsi dire formé de toutes pièces, puisqu'elle est le produit de l'activité des mitochondries.

Sans insister davantage sur cette question très intéressante, bornons-nous pour le moment à conclure que l'anthocyane a comme les autres pigments des végétaux supérieurs (chlorophylle, xanthophylle, carotine) une origine mitochondriale. Seulement, tandis que ces pigments restent fixés dans leur plaste, l'anthocyane, une fois formée et après la résorption de son plaste, se localise dans la vacuole.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Variations des substances hydrocarbonées des feuilles au cours du développement.* Note de M. **E. Michel-Durand**, présentée par M. Gaston Bonnier.

Sachs pensait que les feuilles, avant leur chute, se vident entièrement de tous les principes utiles au végétal, qui passeraient alors dans les parties vivaces de la plante.

En 1908, Raoul Combes (¹) établit que les feuilles tombées sont généralement plus riches en principes hydrocarbonés solubles que les feuilles encore adhérentes à la plante; c'est l'inverse pour les hydrates de carbone insolubles. Plus tard (²), dans une mise au point très documentée du problème de l'évacuation automnale, ce physiologiste constate l'insuffisance de nos connaissances à ce sujet, surtout en ce qui concerne les hydrates de carbone; ce sont les variations de ces principes que je me suis proposé d'étudier.

(¹) R. Combes, *Variations subies par les composés hydrocarbonés dans les feuilles à l'époque de la chute de ces organes* (*Comptes rendus de l'Association française pour l'avancement des Sciences*, Congrès de Lille, 1909, p. 525-531).

(²) R. Combes, *Les opinions actuelles sur les phénomènes physiologiques qui accompagnent la chute des feuilles* (*Revue générale de Botanique*, t. XXIII, 1911).

Le but de mes recherches a été :

1° D'étudier les variations des hydrates de carbone en cours d'année, surtout sur la fin de la végétation;

2° De rechercher le rôle possible des agents atmosphériques supposé efficace par certains auteurs, et en particulier par Raoul Combes, mais qu'aucun fait précis n'avait encore confirmé;

3° En partant des faits acquis et des résultats obtenus, de donner une explication rationnelle de l'épuisement des feuilles en dehors de l'hypothèse finaliste de l'émigration.

Les analyses ont porté :

1° Sur différents lots de feuilles de *Fagus silvatica*, cueillies à des époques déterminées de l'année, et sur des feuilles mortes;

2° Sur des feuilles vertes, jaunes, brunes et rouges d'*Ampelopsis hederacea*, récoltées avant, pendant et après leur chute;

3° Sur des feuilles de *Betula alba*, cueillies dans les mêmes conditions que celles d'*Ampelopsis*;

4° Enfin, sur des feuilles abritées de *Fagus*, soustraites par conséquent à l'influence des précipitations atmosphériques; les eaux de rosée, condensées sur les feuilles abritées, ont été soigneusement recueillies, puis analysées.

Dans les feuilles considérées, j'ai dosé les hydrates de carbone suivants : les sucres réducteurs, non réducteurs, les glucosides, les dextrines, l'amidon, les matières extractives donnant des sucres à l'hydrolyse et solubles dans l'eau sous pression, les amyloïdes, les hémi-celluloses et les celluloses proprement dites.

Voici à titre d'exemple un des Tableaux résumant les analyses effectuées sur les feuilles de *Betula* (les résultats sont rapportés à 1000 feuilles) :

Feuilles de Betula alba (les nombres expriment des milligrammes).

Date de récolte.	Poids sec total.	Sucres réducteurs.	Sucres non réducteurs.	Glucosides.	Dextrines.	Amidon.	Hydrates de carbone extractifs.	Amyloïdes.	Celluloses.	Total des hydrates de carbone.
9 mai....... (feuilles vertes)	44875	1810	830	2216	231	290	3971	1045	1649	12042
11 septembre. (feuilles vertes)	95900	3600	1310	5120	310	398	5360	2716	1800	20614
28 octobre... (feuilles jaunes)	75700	3765	1244	2484	166	traces	5422	2800	1868	17749
30 octobre... (feuilles tombées)	64400	2750	1120	1908	130	0	4772	2600	2372	15652

Remarques. — Les feuilles récoltées les 28 et 30 octobre ont supporté des températures inférieures à 0°.

Les analyses mettent en évidence les faits suivants :

1° Les feuilles analysées indiquent une diminution générale des hydrates de carbone à la fin de la végétation.

2° Après avoir atteint un maximum en poids sec vers août-septembre, ces organes perdent ensuite de leur poids jusqu'au moment de leur chute et cette déperdition de poids se continue même après leur séparation.

3° Les feuilles de *Fagus*, de *Betula* présentent leur teneur maximum en sucres réducteurs dans les feuilles jaunes; les feuilles d'*Ampelopsis* présentent ce même maximum à l'époque qui précède immédiatement le rougissement des feuilles et qui est l'homologue du stade de jaunissement des feuilles ordinaires. Dans tous les cas, les sucres disparaissent ensuite rapidement.

4° Les sucres non réducteurs et les glucosides ne paraissent pas suivre une loi aussi générale. Ils présentent leur maximum dans les feuilles vertes de *Betula* et de *Fagus;* ils sont surtout abondants dans l'*Ampelopsis* à l'époque où le rougissement commence. Ces substances disparaissent ensuite.

5° L'amidon, quand il existe, est toujours maximum dans les feuilles vertes; il diminue ensuite graduellement; les feuilles jaunes n'en contiennent déjà plus que des traces. Les feuilles mortes de *Fagus* en contiennent des quantités qui sont loin d'être négligeables, et ce polysaccharide persiste jusqu'au dessèchement complet de la feuille.

6° Les amyloïdes se comportent différemment dans les feuilles de *Betula* et d'*Ampelopsis*. Ils sont au maximum dans les feuilles jaunes de *Betula ;* ce maximum est réalisé dans les feuilles vertes d'*Ampelopsis*.

7° Les celluloses diminuent constamment dans les feuilles d'*Ampelopsis;* c'est l'inverse dans les feuilles de *Betula*.

8° Le départ des principes hydrocarbonés se continue dans les feuilles détachées des arbres. Les feuilles abritées sont toujours plus riches en hydrates de carbone que les feuilles correspondantes exposées aux précipitations atmosphériques. Les eaux météoriques peuvent entraîner des hydrates de carbone solubles, comme le montre la présence de sucres dans les eaux de rosée.

Il est très vraisemblable que la plus grande partie des principes hydrocarbonés perdus par la feuille vers la fin de la végétation correspond à une émigration de ces substances vers la tige. A ce moment, la sève élaborée

entraînerait vers les parties vivaces plus de sucres que n'en fournirait la synthèse chlorophyllienne. Mais cette émigration n'est jamais totale, et si les feuilles étudiées continuent à s'épuiser en hydrates de carbone lorsqu'elles sont physiologiquement séparées de la plante par une assise séparatrice ou qu'elles sont détachées de leur tige, ce phénomène doit être rapporté en partie à leur respiration, comme Deleano (¹) vient de le montrer en expérimentant sur des feuilles de Vigne séparées de la tige, en partie aussi aux eaux météoriques comme le montre la présence de sucres dans les eaux de rosée condensées au contact des feuilles abritées, adhérentes à l'arbre.

Que les substances sucrées solubles soient destinées à passer de la feuille dans la tige, servent à la respiration de la feuille ou soient entraînées par les précipitations atmosphériques, il apparaît que leur formation à partir des sucres complexes est favorisée à cette époque par l'abaissement de température. On sait en effet, depuis les travaux de Müller-Thürgau, de Fischer, etc., que les végétaux contenant de l'amidon, transforment ce polysaccharide en sucre, aux basses températures (entre 0° et +6°). J'ai observé le même phénomène sur des morceaux de tubercules de pommes de terre placés pendant quelques jours dans un milieu dont la température oscillait entre +1° et +6°.

Il est clair d'autre part qu'une fois les feuilles tombées à terre, la respiration ayant cessé, l'entraînement des sucres par les précipitations atmosphériques se continue et que la digestion et la disparition de ces substances qui persistent encore dans ces organes deviennent en partie l'œuvre des microorganismes.

ANATOMIE. — *Considérations anatomiques et histologiques sur les* tubes de Malpighi *de quelques* ORTHOPTÈRES. Note de M. **L. BORDAS**, présentée par M. Edmond Perrier.

Les *tubes de Malpighi* de presque tous les Orthoptères sont très nombreux, longs, cylindriques et vont déboucher à l'origine de l'intestin postérieur, soit circulairement, soit au sommet de petits tubercules coniques provenant d'évaginations intestinales (²). Il n'y a d'exception à ce mode de

(¹) M. DELEANO, *Studien über den Atmungsstoffwechsel abgeschnittener Laubblätter* (*Jahrbücher für wissenschaft. Bot.*, Bd. LI, 1912).

(²) Voir L. BORDAS, *L'appareil digestif des Orthoptères* (*Annales des Sciences Nat. Zool.*, 8ᵉ série, t. V, 1897, p. 1-208).

terminaison que pour quelques espèces appartenant à la famille des *Locustidæ* et pour les *Gryllidæ*.

Dans la tribu des *Gryllacrinæ* (*Gryllacris aurantiaca* Brunn.), les vaisseaux de Malpighi, au nombre de 80 à 100, sont quelquefois groupés en deux touffes s'ouvrant au sommet de deux bourrelets arqués, fixés à l'origine de l'intestin terminal. Chez la plupart des espèces, cependant, ces organes débouchent au sommet d'un tubercule hémisphérique unique. Ce tubercule, qui n'est qu'un simple cæcum de l'intestin, nous conduit directement au canal efférent commun ou urètre, élargi à son sommet, caractéristique des *Gryllidæ*. Supposons, en effet, que l'évagination conique des *Gryllacris* s'allonge progressivement, qu'elle se dilate ou se bifurque à son extrémité, et nous arriverons à la disposition que nous allons décrire chez les Grillons et les Courtilières. Les *Gryllacrinæ* forment donc un trait d'union entre les Gryllides et les autres Orthoptères.

Chez le *Gryllus domesticus* Latr., les tubes de Malpighi sont nombreux (100 à 130) et vont s'ouvrir dans une volumineuse ampoule collectrice ou réservoir urinaire. Cette vessie est à peu près régulièrement cylindrique, à extrémités arrondies, légèrement recourbée en arc. L'urètre, qui prend naissance vers le milieu de la concavité interne, donne à l'ensemble la forme d'un T. La disposition est à peu près la même chez le *Gryllus campestris* Latr.

Le réceptacle urinaire de la *Gryllotalpa vulgaris* Latr. est ovoïde ou piriforme, cylindrique dans sa partie médiane et conique à son bord distal. Son côté interne, également conique, se continue insensiblement avec l'urètre. L'ensemble de ces deux parties présente l'apparence d'une massue. Chez le *Brachytrupes achatinus* Stoll, la vessie est disposée, comme chez les Grillons, perpendiculairement à l'urètre et comprend deux parties très distinctes : une région centrale, large, boursouflée et irrégulièrement cylindrique et deux extrémités filiformes, renflées à leur partie cæcale et à diamètre double de celui des vaisseaux malpighiens. Les tubes urinaires, insérés circulairement sur le réservoir et ses deux prolongements, présentent une disposition qui rappelle l'apparence d'une brosse à bouteille. L'urètre se détache de la partie médio-interne du réservoir.

Le conduit excréteur ou *urètre* présente à peu près la même forme chez tous les *Gryllidæ*. C'est un tube cylindrique, plus ou moins long suivant les espèces, peu sinueux, qui perfore l'extrémité postérieure de l'intestin moyen. Mais ce n'est là qu'une terminaison apparente. Chez la *Gryllotalpa*, la direction du conduit est tout d'abord perpendiculaire à la paroi intesti-

nale, puis elle change brusquement et devient oblique au moment de son insertion sur l'intestin. L'extrémité terminale de l'urètre traverse les parois musculaires du tube digestif, s'y dilate en forme de vésicule ovoïde, entourée par la musculature circulaire, et débouche finalement à l'origine de l'intestin terminal par un orifice irrégulier, à bords profondément découpés et frangés.

Bien que, chez les *Gryllidæ*. l'urètre perfore l'extrémité postérieure de l'intestin moyen, il ne faut pas en conclure qu'il dépend de cette région du canal alimentaire. Le point de pénétration externe ne coïncide pas avec l'orifice terminal de l'urètre. L'ouverture, par suite de la direction oblique du conduit dans l'intestin et de son trajet à travers ses parois, est reportée à environ $1^{mm},5$ en arrière, c'est-à-dire à l'origine de l'intestin postérieur. Des séries de coupes, faites longitudinalement et transversalement, permettent de constater cette remarquable disposition.

Nous voyons donc que les tubes de Malpighi des Gryllides (*Gryllus campestris* Latr., *Gryllus domesticus* Latr., *Gryllotalpa vulgaris* Latr., *Brachytrupes achatinus* Stoll, *Brachytrupes membranaceus* Drury, *Nemobius Sylvestris* Fabr., etc.) sont très nombreux et vont déboucher dans un réservoir collecteur impair (vessie urinaire), de forme très variable suivant les espèces.

Au point de vue *histologique*, les vaisseaux uriques sont tapissés intérieurement par un épithélium formé de grosses cellules irrégulières, se prolongeant parfois dans la lumière du tube. Les bourrelets épithéliaux, hémisphériques ou coniques, sont plus ou moins saillants. Les noyaux sont volumineux, très apparents et entourés de concrétions granuleuses. Toutes les cellules sont recouvertes d'une bordure ciliée, très caractéristique. Sur les parties émergentes, les cils sont longs, immobiles, rectilignes et disposés en touffes; au contraire, dans la région épithéliale intermédiaire, ils sont plus courts, serrés, réguliers et forment un revêtement en brosse. La longueur et la disposition de ces productions ciliformes varient suivant les régions du tube de Malpighi où on les observe. La structure du reste de la paroi n'offre aucune particularité remarquable.

Le *réservoir collecteur* (vessie urinaire) nous présente à considérer : 1° une enveloppe externe mince, constituée par quelques fibres musculaires; 2° une membrane basale, très ténue et à teinte claire; 3° une assise épithéliale formée par de longues cellules cylindriques, à parois latérales très nettes. Les noyaux sont volumineux, ovales et occupent la région médiane de l'élément. Enfin, la limite interne de l'épithélium est à

peu près régulière et porte une bordure ciliée en brosse. Les cils sont courts et forment un revêtement rubané, caractéristique par sa teinte claire. L'épithélium cilié du réservoir urinaire est surtout apparent et bien développé chez les *Brachytrupes*.

L'*urètre* est un tube cylindrique et court, à cavité interne irrégulière et sinueuse. Les sinuosités sont dues à six replis formés par l'épithélium interne. Ces replis conservent à peu près la même forme sur toute la longueur du canal et ne disparaissent qu'à son orifice postérieur.

Le conduit excréteur urinaire est recouvert extérieurement par une épaisse membrane musculaire, comprenant une mince assise de fibres longitudinales externes et une puissante couche de faisceaux circulaires internes. Viennent ensuite une membrane basilaire très ténue, une assise épithéliale chitinogène, et enfin une lamelle chitineuse (*intima*) interne. Cette dernière atteint son épaisseur maxima au sommet des replis.

L'épithélium chitinogène est constitué par de petites cellules rectangulaires, à limites latérales indistinctes, à noyaux sphériques et à protoplasma strié dans sa région interne. Enfin, l'*intima chitineuse* est très irrégulière. Elle présente parfois de fines denticulations et s'épaissit sur les plissements anguleux internes.

ZOOLOGIE. — *Le cycle évolutif de* Porospora portunidarum *Frenzel*. Note de MM. **L. Léger** et **O. Duboscq**, présentée par M. Yves Delage.

Nous avons montré antérieurement (1906-1909) que *Porospora gigantea* E. v. Bened. n'a chez le Homard qu'une évolution schizogonique. Tous les kystes, qu'ils soient doubles ou solitaires, donnent des gymnospores sans phénomène de sexualité. Et il en est de même chez *Porospora Legeri* de Beauch. (P. de Beauchamp, 1910) et chez *Porospora portunidarum* Frenzel (Léger et Duboscq, 1911). Restait à trouver la gamogonie de ces Grégarines si particulières. Nous pouvons affirmer aujourd'hui qu'elle se passe chez les Lamellibranches. Les *Nematopsis* découverts par Schneider (1892) chez le *Solen*, retrouvés et étudiés par l'un de nous (Léger, 1903, 1905, 1911) chez les Moules, les Mactres, les *Cardium*, etc., ne sont pas autre chose que les termes de l'évolution sexuée des *Porospora* aboutissant à une spore monozoïque qui est la véritable spore de ces Grégarines.

Nous avons étudié particulièrement *Porospora portunidarum* Frenzel. Sa schizogonie paraît se passer indifféremment chez le *Carcinus mœnas* ou les *Portunus*. On trouve sa gamogonie dans le *Cardium edule*.

Les spores du *Nematopsis* de *Cardium edule* se rencontrent, groupées en nombre variable, dans les canaux vasculaires des branchies. Elles mesurent 13^{μ} à 15^{μ} dans leur plus grand diamètre et ont la structure caractéristique. Une épaisse épispore recouvre l'endospore oviforme qui contient un unique sporozoïte replié sur lui-même. Au petit bout de l'endospore est un micropyle.

Fait-on manger à un *Portunus depurator* les branchies infestées d'un *Cardium edule*, 6 heures après on distinguera facilement dans l'intestin moyen les spores de *Nematopsis*. L'épispore est disparue. L'endospore est elle-même déjà vide, ou bien contient encore le sporozoïte. On peut alors assister à la sortie du vermicule. Elle est assez lente. Comme le micropyle est beaucoup plus étroit que le diamètre du sporozoïte, celui-ci doit s'effiler pour faire saillie au dehors et il ne sort qu'en s'étranglant successivement.

Le sporozoïte, sorti de la spore, mesure de 18^{μ} à 22^{μ}. C'est un vermicule assez trapu en avant et s'effilant progressivement en arrière. L'extrémité antérieure conique est très contractile. Un peu en arrière d'elle est une zone claire qui représente le noyau.

Au repos, le vermicule est généralement courbé en arc. Parfois il progresse d'un bloc en tournant sans changer sa courbure. Plus souvent il se contracte en S et la détente brusque le fait glisser rapidement.

Après coloration, le noyau ovoïde montre des caractères grégariniens. Il est bien limité par une mince membrane sur laquelle s'applique la chromatine très réduite. Un petit nucléole excentrique est le seul élément figuré de l'intérieur du noyau. Le cytoplasme est rempli par de grosses sphérules sidérophiles, sauf à l'extrémité antérieure où une area claire contient un grain simple ou double.

Le sporozoïte ne tarde pas à se fixer sur l'épithélium de l'intestin moyen, ou même à pénétrer à l'intérieur d'une cellule épithéliale. Considérons les stades extracellulaires qui sont les plus communs.

Le sporozoïte qui s'est piqué sur une cellule se tasse, puis s'effondre pour ainsi dire sur le plateau cellulaire en s'appliquant sur lui par une grande surface, comme cela se passe chez les Dactylophorides. On a ainsi (stades de 24 à 40 heures) de jeunes stades massifs, en cône ou en dôme, rappelant les *Ophryocystis* ou les *Eleutheroschizon* ou encore mieux, et cela se comprend, les stades de *Nematopsis* décrits par l'un de nous (Léger, 1911) dans le rein de la Moule. Parfois le sporozoïte semble prendre d'emblée cette position couchée, en particulier sur les flancs des cellules saillantes des grandes villosités. En s'accroissant, la jeune *Porospora* devient une petite Grégarine trapue, cylindrique ou ovoïde. Au quatrième jour une cloison transversale sépare un protomérite très court du deutomérite contenant le noyau, et le parasite n'adhère à l'épithélium que par un court mucron suceur. Ce sera la fin du stade de céphalin.

Parallèlement à cette évolution extracellulaire, qui est la plus commune, on observe de jeunes *Porospora* se développant à l'intérieur des cellules épithéliales et restant globuleuses. Nous sommes mal fixés sur la significa-

tion de ce développement intracellulaire. Est-il anormal? ou bien les stades extracellulaires donnent-ils tous des primites et les stades intracellulaires les premiers satellites, le sexe étant déterminé par le mode de nutrition? Nous ne pouvons encore répondre à cette question intéressante.

Dans tous ces stades de début, le cytoplasme est chargé de la substance chromidiale qui rend si vivement colorable le plasma des jeunes Sporozoaires. Quant au noyau, il est limité par une membrane plus différenciée et moins chromatique que chez le sporozoïte. Son nucléole grossit tout en restant excentrique et dans le suc nucléaire on distingue 2 ou 3 grains de chromatine.

Dès le cinquième jour, la jeune Grégarine, qui a généralement 12^{μ} à 13^{μ} de long sur 7^{μ} à 8^{μ} de large, se détache définitivement de l'épithélium. Ces très petits sporadins grossissent encore solitaires, cependant ils ne tardent guère à s'accoupler. On trouve des couples chez lesquels le satellite ne dépasse pas la taille des plus grands céphalins (13^{μ} à 18^{μ}). Mais le primite est toujours plus long que le satellite.

L'évolution se poursuit ensuite telle que nous l'avons décrite (1911) dans une Note précédente.

Il est certain que les kystes mûrs sont rejetés dans la mer et que les Gymnospores sont entraînées dans les *Cardium* par le courant d'eau qui amène les particules alimentaires. Nous ne sommes pas encore en mesure de décrire le début de l'évolution chez le Mollusque, mais nous avons revu dans le rein du *Cardium* certains stades pareils à ceux du *Nematopsis Schneideri* Léger, dans le rein de la Moule. Tout porte à croire que les schizozoïtes, issus des kystes rectaux du Crabe, sont déjà des gamétocytes qui vont croître dans le nouvel hôte et subiront tout au plus les divisions de réduction pour se transformer en gamètes. La spore dérive directement de la copula.

Les *Porospora* sont donc des Grégarines à changement d'hôte et à spores monozoïques.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Sur la vaccination anticlaveleuse par virus sensibilisé. Durée de l'immunité. Applications de la vaccination.* Note de MM. **J. Bridré** et **A. Boquet**, présentée par M. Roux.

L'expérience qui nous a permis d'apprécier la durée de l'immunité conférée par la vaccination anticlaveleuse ([1]) a été conduite de la façon suivante :

([1]) Voir *Comptes rendus*, t. 154, p. 144 et 1256; t. 155, p. 366.

Un troupeau de 108 agneaux de 8 à 10 mois ayant été isolé, 54 sujets furent vaccinés le 22 décembre 1911. Une réaction locale sous-cutanée fut constatée sur 38 agneaux. A partir du 4 janvier 1912, on soumit, chaque mois, à l'épreuve de la clavelisation un lot nouveau d'animaux vaccinés, pris tant parmi ceux qui avaient présenté une réaction locale que parmi ceux qui n'avaient pas réagi. Un nombre égal de témoins étaient clavelisés en même temps.

Jusqu'au douzième mois, tous les animaux vaccinés ont manifesté, à l'épreuve, une immunité absolue. Après douze mois et demi, les moutons qui avaient fait une réaction locale nette à la suite de la vaccination ont encore montré l'immunité complète vis-à-vis de l'inoculation virulente. Mais ceux qui n'avaient pas réagi d'une façon apparente à la vaccination n'ont montré à la clavelisation qu'une résistance relative. Certains ont fait une petite pustule.

Il ressort de cette expérience : que les animaux qui présentent à la suite de la vaccination une réaction locale nette acquièrent une immunité de longue durée, au moins supérieure à 12 mois et demi ; que ceux qui ne présentent pas de réaction visible acquièrent une immunité qui tend à disparaître vers le douzième mois.

Pratiquement, on peut considérer que tout animal vacciné est à l'abri de la clavelée pour une période d'un an au minimum.

Sur la demande du Gouvernement général, l'application de la vaccination anticlaveleuse a été autorisée en Algérie sur les moutons destinés à l'exportation. Un décret présidentiel en date du 29 avril dernier prescrit en outre la vaccination obligatoire dans un certain périmètre lorsque la clavelée est constatée et autorise la vaccination en tout temps (sauf du 15 juin au 15 septembre) sur la simple demande des propriétaires, même en l'absence de cas de clavelée officiellement constatés.

Une vaste application de la nouvelle méthode d'immunisation vient ainsi d'être faite en Algérie. Du 1er janvier au 15 juin 1913, 1245000 ovins ont été vaccinés, sans qu'aucun accident ait été signalé.

L'innocuité de la méthode ne saurait être mieux attestée que par ce chiffre imposant de vaccinations.

Enfin, des expériences entreprises dernièrement dans le midi de la France, à la suite d'un désir exprimé par M. Leclainche, inspecteur général des services sanitaires vétérinaires, ont porté sur quelques centaines de brebis pleines ou en lactation. Elles ont établi la possibilité d'appliquer la vaccination anticlaveleuse sur nos moutons de races françaises pour lesquels la clavelée se montre particulièrement meurtrière.

BACTÉRIOLOGIE. — *Sur la contamination du lait par le bacille typhique par l'intermédiaire de l'eau.* Note de MM. **A. Trillat** et **M. Fouassier**, présentée par M. Roux.

Partant de l'idée que la contamination du lait par le bacille typhique devait être souvent réalisée par l'intermédiaire de l'eau, nous avons recherché jusqu'à quelles limites et sous quelles conditions, de très petites doses de bacilles typhiques diluées dans l'eau étaient encore capables de cultiver dans le lait : le présent travail donne le résumé des essais que nous avons entrepris sur ce sujet.

Tout d'abord, nous avons cherché à nous rendre compte de la marche du développement de la culture du bacille typhique dans le lait ensemencé à des doses infinitésimales. Le Tableau suivant indique à titre d'exemple le cas de trois échantillons de 20^{cm^3} de lait, ensemencés seulement au fil de platine plongé dans un bouillon de culture très étendu et fournissant à la numération 3600 colonies par centimètre cube.

Numération des colonies de suite après ensemencement et après un nombre d'heures variables.

Essais.	Immédiatement.	Après 2 heures.	Après 4 heures.	Après 12 heures.	Après 48 heures.
	col.	col.	col.	col.	col.
1...	66	6	72	3440	∞
2...	120	90	102	4008	∞
3...	120	138	60	4200	∞

Le développement du bacille typhique n'a commencé à se produire qu'après la douzième heure; après 48 heures, la culture est en pleine activité.

Pour avoir une notion de la facilité avec laquelle le lait peut être ensemencé par l'eau contenant un nombre très restreint de bacilles typhiques, nous avons institué une série d'expériences dans lesquelles un certain nombre d'échantillons de lait étaient ensemencés par des doses d'émulsions de bacilles typhiques de plus en plus minimes.

A cet effet, 1^{cg} de raclage de la partie superficielle d'une culture de bacille typhique sur gélose a été d'abord dilué dans 10^{cm^3} d'eau stérile : on prélevait une goutte de cette émulsion qu'on mélangeait avec 10 nouveaux centimètres cubes d'eau, et ainsi de suite jusqu'à l'obtention d'une émulsion étendue au cent-milliardième par rapport à l'émulsion du départ.

On ensemençait 20^{cm^3} de lait avec 5^{cg} de chacune de ces dilutions dont on numérait séparément les colonies : on faisait également la numération des colonies sur chaque échantillon de lait immédiatement après l'ensemencement. De nouveaux prélèvements étaient ensuite pratiqués après des espaces de temps variables : cette façon de procéder permettait bien de suivre la marche du développement de la culture.

Le Tableau suivant montre comment se comporte le développement de cultures obtenues par l'ensemencement de quelques dilutions très étendues par rapport à l'émulsion première.

Dilutions	$\frac{1}{80000}$.	$\frac{1}{1500000}$.	$\frac{1}{32000000}$.	$\frac{1}{500000000}$.
	col	col	col	col
De suite après l'ensemencement.	4000	120	0	0
Après 24 heures	4400	200	0	0
Après 30 heures	∞	∞	∞	0
Après 48 heures	∞	∞	∞	∞

A partir de la dose de $\frac{1}{32000000}$ on a constaté que, dans les mêmes conditions de largeur d'ensemencement, le bacille typhique ne poussait plus dans les bouillons classiques, et encore moins sur les milieux solides les mieux appropriés.

Les courbes que nous avons établies et qui montrent le développement du bacille typhique dans le lait sont remarquables : elles seront exposées dans une Revue spéciale. Après une période d'incubation variable pendant laquelle le microbe n'est pas décelable comme on l'a vu plus haut, par les procédés analytiques courants, le développement de la culture éclate en quelque sorte brusquement, passant en quelques instants, par exemple en moins d'une heure, de zéro ou de quelques colonies, à l'infini.

Une fois ensemencé, le bacille typhique semble se conserver indéfiniment dans le lait sans que la composition et même les propriétés organoleptiques de celui-ci aient notablement varié, ainsi que nous avons pu le constater dans des laits cultivant depuis 5 mois.

Ces expériences ont été faites sur des liquides stérilisés : en présence de germes étrangers, c'est-à-dire en opérant sur des milieux non stérilisés, il y aurait lieu de tenir compte de l'influence de la concurrence vitale des microbes qui modifierait plus ou moins les conditions de réussite de l'expérience. Malgré cette restriction, nos essais permettent cependant de tirer des conclusions intéressantes.

Ils font ressortir une fois de plus que le lait frais, grâce à sa composition et surtout à son degré de neutralité approprié, qui ne varie que dans d'étroites limites, offre un milieu extraordinairement favorable au déve-

loppement du bacille typhique. Ils montrent que le lait peut être ensemencé par lui dans nombre de cas insoupçonnés et notamment dans celui du mélange avec quelques gouttes d'une eau considérée comme indemne.

Si l'on songe, d'autre part, qu'à son tour, le lait peut devenir une cause fréquente de contamination de l'eau dans une foule de circonstances (par l'intermédiaire de récipients, par des infiltrations, etc.), cette remarque fait ressortir en outre l'influence réciproque de l'eau et du lait concourant ainsi, par leur ensemencement mutuel, à assurer la conservation du bacille typhique.

Sans rien diminuer de la valeur de la théorie hydrique, l'interprétation de nos résultats fait ressortir une fois de plus l'importance que l'on doit attribuer au rôle du lait contaminé dans la propagation de la fièvre typhoïde.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Recherche de l'urée dans les végétaux.* Note de M. **R. Fosse**, présentée par M. E. Roux.

Nous avons déjà fait connaître que ce corps, considéré comme un produit d'origine et d'excrétion purement animales, existe aussi dans le règne végétal [1].

Si sa provenance dans les plantes alimentaires, où nous l'avons d'abord décelé, est incertaine et attribuable, dans l'état actuel de nos recherches, aussi bien à la cellule qu'au sol, il n'en va pas de même pour les *moisissures* et les *plantules* qui en réalisent la formation en se développant soit sur le liquide de Raulin, soit sur l'eau pure [2].

La méthode suivie pour établir ces faits insoupçonnés comportait les opérations suivantes : concentration au bain-marie, dans le vide, d'un suc d'expression *acétifié ;* épuisement acétique de l'extrait ; traitement de la solution par le xanthydrol ; cristallisation de l'urée dixanthylée.

Le danger de scinder les albuminoïdes en urée, en vertu d'une réaction que nous avons découverte [3], était rigoureusement exclu de nos expériences, grâce à la nature acide du liquide soumis à la distillation.

---

(1) *Comptes rendus*, t. 155, p. 851.
(2) *Comptes rendus*, t. 156, p. 263 et 567.
(3) *Comptes rendus*, t. 154, p. 1819.

Mais, objectera-t-on, même dans ces circonstances, d'autres principes naturels, connus ou encore inconnus, ne sont-ils pas capables d'engendrer des traces de carbamide?

Dans l'espoir de dissiper le moindre doute sur l'existence réelle de l'urée libre dans divers végétaux, nous avons été conduit à chercher la possibilité de retrancher du mode opératoire le chauffage et la distillation. Le but visé a été atteint : *Le xanthydrol permet de précipiter l'urée sous la forme de sa combinaison dixanthylée*

$$O\left\langle\begin{matrix}C^6H^4\\C^6H^4\end{matrix}\right\rangle CH - NH - CO - NH - CH\left\langle\begin{matrix}C^6H^4\\C^6H^4\end{matrix}\right\rangle O$$

directement à partir de sucs ou de macérations de plantes, n'ayant pas subi l'action de la chaleur, non concentrés et refroidis.

Cette méthode, d'une très grande sensibilité, a été appliquée avec plein succès à des végétaux déjà examinés ainsi qu'à de nouveaux individus. Leur ensemble figure dans le Tableau suivant.

Noms.	Milieux de culture.	Partie examinée.
Moisissures.		
Aspergillus niger	Liquide de Raulin	Mycélium
Penicillium glaucum	»	»
Végétaux supérieurs adultes.		
Carotte (*Daucus carotta*, Omb.)	Terre maraîchère	Pivot
Pomme de terre (*Solanum tuberosum*, Sol.)	Terre arable	Tubercule
Épinard (*Spinacia oleracea*, Comp.)	Terre maraîchère	Feuille
Endive (*Cichorium endivia*, Comp.)	Fumier	Feuille
Chicorée frisée	Terre maraîchère	Feuille
Navet (*Brassica napus*, Cruc.)	Terre maraîchère	Pivot
Haricot vert (*Phaseolus vulgaris*, Lég.)	Terre arable	Gousse fraîche
Petit pois (*Pisum sativum*, Lég.)	»	Graine fraîche
Pourpier (*Portulaca oleracea*, Lég.)	Terre maraîchère	Feuille
Lactuca virosa	Terre non fumée	Feuille et tige
Potiron (*Cucurbita maxima*, Cucurb.)	Terre arable	Fruit
Graine a l'état de repos.		
Maïs jaune (*Zea Mays*, Gram.)	»	Graine entière

Noms.	Milieux de culture.	Partie examinée.
	PLANTULES.	
Blé (*Triticum*, Gram.)	Eau de la ville	Plantule et cotylédon; plantule seule
Seigle (*Secale*, Gram.)	»	Plante complète âgée de 1 mois; partie verte âgée de 12 j.
Soleil de Russie (*Helianthus annuus*, Comp.)	»	Plante complète âgée de 1 mois
Betterave demi-sucrière (*Beta vulgaris*, Chén.)	»	Plantule et cotylédon
Fève des Marais (*Vicia Faba*, Lég.)	»	Plantule seule
Fève naine	»	»
Féverolle	»	»
Trèfle incarnat (*Trifolium incarnatum*, Lég.)	»	Plantule et cotylédon
Luzerne (*Medicago sativa*, Lég.)	»	»
Lentille (*Ervum lens*, Lég.)	»	»
Haricot à rames (*Phaseolus vulgaris*, Lég.)	Sable humide	Plantule seule
Gesse (*Lathyrus*, Lég.)	Eau de la ville	»
Gazon (Gram.)	»	Pousses vertes seules
Potiron (*Cucurbita maxima*, Cucurb.)	»	Plante complète âgée de 1 mois

EXPÉRIENCES. — *Précipitation de l'urée du suc de potiron.* — Du xanthydrol (1^g), en solution acétique, est introduit dans le suc d'expression de ce fruit, additionné de $\frac{1}{10}$ d'acide acétique cristallisable (5060^{cm^3}), rendu limpide par filtration. Après 24 heures de séjour à la glacière, le dépôt, rassemblé par centrifugation, chauffé avec une lessive alcaline, lavé à l'eau et à l'alcool, est épuisé par la pyridine bouillante.

Poids d'*urée dixanthylée* ainsi obtenue, pure à l'analyse : $0^g,25$.

Dosage de l'azote (*Dumas*) : trouvé N pour 100, 6,85; calculé pour la formule $CO.\left[NH - CH\left\langle\begin{matrix}C^6H^4\\C^6H^4\end{matrix}\right\rangle O\right]^2$: N pour 100, 6,66.

Des eaux mères acétiques, une nouvelle dose d'uréine, pesant environ $0^g,10$ après cristallisation, est recueillie le lendemain.

Précipitation de l'urée de la macération aqueuse du maïs à l'état de repos. — On place en macération, durant 5 heures, avec le double de son poids d'acide acétique aqueux à $\frac{1}{10}$, cette semence (400^g), réduite en farine après lavages préalables à l'eau, à l'alcool et dessiccation. Le liquide d'expression filtré (580^{cm^3}), additionné de xanthydrol ($0^g,18$), est conservé 2 jours à la glacière. Le dépôt, épuisé par une lessive alcaline bouillante, lavée à l'eau, à l'alcool, est traité par ce dernier dissolvant, à l'ébullition, pendant 5 minutes. La solution filtrée dépose par refroidissement l'urée dixanthylée

en petits cristaux, fondant en un liquide coloré après quelques minutes de séjour dans la vapeur d'oxyde de phényle à l'ébullition (261° corrigé).

Précipitation de l'urée du suc plantulaire de Fève des marais. — Le liquide un peu trouble (75^{cm^3}), provenant de la centrifugation de ce végétal, broyé avec $\frac{1}{10}$ d'acide acétique, reçoit du xanthydrol ($0^g,03$) en solution acétique. Après 2 jours à la glacière, traitement à la potasse et à l'alcool froid, on isole de l'urée dixanthylée impure. L'addition d'une nouvelle dose de réactif provoque la formation d'un nouveau dépôt. Par cristallisation dans la pyridine, on transforme cette matière brute en uréine pure.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action de l'eau oxygénée sur l'amylase du lait de femme.* Note de M. L. **Lagane**, présentée par M. Roux.

L'addition au lait de femme de petites doses d'eau oxygénée accélère d'une façon très nette la liquéfaction et, à un moindre degré, la saccharification de l'empois d'amidon. Cette addition faite à d'autres laits n'entraîne aucune modification comparable.

Pour le mettre en évidence, nous nous sommes servi de couches d'empois d'amidon épaisses de 3^{mm} à 4^{mm} environ. Cet empois, très consistant, était composé de 10^g de farine de riz, dans une série d'expériences, de fécule de pomme de terre purifiée dans une autre série, et de 50^{cm^3} d'eau. Les couches d'empois étaient disposées dans le fond de grandes fioles d'Ehrlenmeyer de 100^{cm^3}. Nous faisions agir sur cet empois 20^{cm^3} de lait, additionné de trois gouttes d'eau oxygénée officinale neutralisée par centimètre cube de lait. Nous mettions à l'étuve à 37° et observions les résultats de demi-heure en demi-heure.

Nous avons constaté que, sous l'influence du lait cru de femme seul, l'empois d'amidon ne se liquéfie qu'incomplètement et seulement après 3 à 4 heures d'action. Sous l'influence du lait de femme bouilli, l'empois ne présente aucune liquéfaction après 3 heures; il en est de même après 3 et 4 heures sous l'influence du lait cru de vache, du lait cru de chèvre, de ces mêmes laits pasteurisés commercialement ou bouillis; mais par contre, nous avons vu que si l'on ajoute au lait cru de femme de l'eau oxygénée dans les conditions indiquées, la liquéfaction de l'empois d'amidon commence après 15 ou 30 minutes et est complète en 60 minutes.

L'addition d'eau oxygénée au lait cru de vache et au lait cru de chèvre ou à ces laits pasteurisés (1) ne détermine qu'une liquéfaction minime et

(1) La liquéfaction du lait de chèvre est un peu plus marquée cependant que celle du lait de vache.

tardive de l'empois; l'addition d'eau oxygénée dans ces mêmes laits bouillis ne détermine aucune liquéfaction. Toutes ces expériences ont été répétées avec au moins six échantillons de laits de provenance différente.

Nous avons, d'autre part, fait agir sur le même empois d'amidon dans les mêmes conditions: 1° de l'eau oxygénée seule; nous n'avons obtenu qu'une liquéfaction très tardive et extrêmement minime; 2° une solution d'extrait de jeunes pousses d'orge, mise très obligeamment à notre disposition par M. Jules Wolff, solution riche en peroxydases et exempte d'amylase: nous avons eu une liquéfaction très minime et tardive; 3° la solution précédente additionnée de traces d'amylase et d'eau oxygénée, toujours dans les mêmes proportions: la liquéfaction a été complète en une demi-heure.

De ces expériences nous pouvons conclure que l'addition d'eau oxygénée, en faible proportion, au lait cru de femme, augmente notablement l'activité de l'amylase qu'il contient. Les laits de vache et de chèvre, qui sont dépourvus de cette amylase, n'ont, en effet, qu'une action minime sur l'empois d'amidon; les laits bouillis, où elle a été détruite, n'en possèdent aucune.

De plus, outre l'accélération de la liquéfaction de l'empois d'amidon, l'addition d'eau oxygénée au lait cru accélère sa saccharification. Mais, ici, l'action semble bien moins marquée. Elle est d'ailleurs plus difficile à mesurer.

Pour le faire, nous avons procédé à des essais, répétés à proches intervalles, d'échantillons de nos ballons avec le réactif iodo-ioduré et avec la liqueur de Fehling à l'ébullition et, d'autre part, à des titrages des produits polarisables et des substances réductrices. Nous faisions ces mêmes titrages sur des quantités égales des mêmes échantillons soumis au préalable à une ébullition prolongée en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique.

Nous avons constaté que, à la suite de l'addition de quelques gouttes d'eau oxygénée, le lait cru de femme transformait plus rapidement l'empois d'amidon, en ce sens que la durée d'action nécessaire à l'apparition des réactions colorées caractéristiques était plus courte qu'en l'absence d'eau oxygénée (30 minutes au lieu de 1 heure 30 minutes), et la quantité de substances réductrices formées était plus grandes. A ce dernier point de vue, nous avons trouvé, après 3 heures, $4^{g},70$ au lieu de $2^{g},10$. Après un plus long intervalle de temps, les chiffres tendent à être semblables.

La comparaison des chiffres des dosages polarimétriques (insuffisants par eux-mêmes à donner des renseignements précis par suite de la complexité

des substances contenues dans les solutions) et de ceux des dosages de substances réductrices avec les chiffres de ces mêmes dosages pratiqués sur les produits longtemps soumis à l'ébullition, montre que c'est vraisemblablement en activant la formation du maltose que se manifeste l'action de l'eau oxygénée.

Il semble légitime d'attribuer ces résultats à l'augmentation de l'activité de l'amylase du lait de femme. Nous avons eu, en effet, des résultats positifs seulement avec ce dernier lait, et des résultats à peu près négatifs avec des laits de vache et de chèvre, où l'amylase manque. Les diverses expériences de contrôle que nous avons pratiquées nous permettent, par ailleurs, d'éliminer complètement l'action hydrolysante propre de l'eau oxygénée aux doses et dans les conditions où nous l'avons employée.

L'agent de cette activation de l'amylase semble être l'eau oxygénée. C'est du moins l'hypothèse qui paraît la plus plausible. Toutefois cette action pourrait être due aux peroxydases du lait de femme, mises en jeu par la présence d'eau oxygénée. Les expériences qui nous ont montré que l'addition d'eau oxygénée rend très active, vis-à-vis de l'empois d'amidon, une solution peu active de jeunes pousses d'orge, riche en peroxydases et contenant des traces d'amylase, serait en faveur de cette hypothèse.

Nous pouvons donc conclure que l'eau oxygénée à petites doses accélère considérablement le pouvoir liquéfiant et, à moindre degré, le pouvoir saccharifiant de l'amylase du lait de femme vis-à-vis de l'empois d'amidon. Ce pouvoir, que nous attribuons à l'eau oxygénée, est peut-être le fait des peroxydases de ce même lait, et l'intensité de la peroxydation du gaïacol (réaction de Bourquelot) pourrait renseigner à son sujet.

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Sur la loi d'action biologique des rayons X filtrés et non filtrés.* Note de M. H. GUILLEMINOT, présentée par M. Villard.

Les expériences que j'ai faites antérieurement sur l'action biologique des rayons X m'ont amené à cette conclusion que les effets produits sont proportionnels à la dose d'énergie radiante fixée par l'élément considéré, quelle que soit la qualité du rayonnement X agissant.

Les nombreux travaux parus récemment sur les actions biologiques et thérapeutiques des rayons X, et les discussions auxquelles a donné lieu l'emploi des rayons filtrés et non filtrés m'ont engagé à compléter mes

résultats antérieurs et à préciser les conditions physiques qui doivent servir de base à la comparaison des résultats.

J'ai étudié les rayons nos 4, 5, 6, 7 et 8 de Benoist, non filtrés et les rayons no 8 filtrés par 1^{mm}, 2^{mm}, 3^{mm}, 4^{mm}, 5^{mm} d'aluminium; j'ai dressé les courbes des fractions transmises par la gélatine hydratée [1] d'épaisseur croissante, et celles des doses absorbées par les couches millimétriques successives.

Le Tableau numérique suivant donne les résultats de centimètre en centimètre. On voit, par exemple, que 100 unités de no 6 abandonnent 5,7 unités au premier millimètre rencontré, et 0,47 à une couche millimétrique située à 5^{cm}; tandis que 100 unités de no 8 filtré par 5^{mm} d'aluminium abandonnent 1,595 au premier millimètre et 0,67 à une couche millimétrique située à 5^{cm} de profondeur.

Autrement dit, dans le premier cas un élément situé à 5^{cm} de profondeur absorbe 11 fois moins de rayonnement qu'un élément superficiel; dans le second cas, il absorbe presque moitié.

Il est donc indispensable, pour prévoir les effets biologiques d'un rayonnement dont l'intensité, au moment où il aborde un élément anatomique, est connue, de connaître, en outre, un *certain coefficient* : c'est le chiffre par lequel il faut multiplier l'intensité frappant cet élément pour avoir la dose millimétrique absorbée à cet endroit (à supposer l'absorption constante à travers toute la couche millimétrique); c'est ce qu'on peut appeler le *coefficient d'efficacité*. Le Tableau suivant indique, à côté des doses transmises à 1^{cm}, 2^{cm}, 3^{cm}, le coefficient d'efficacité du rayonnement transmis et le taux d'absorption millimétrique pour une dose incidente de 100 unités mesurées au niveau des téguments.

---

[1] Gélatine hydratée dont la densité est environ 1,05 et dont le pouvoir d'absorption et le radiochroïsme sont à peu près les mêmes que ceux des tissus mous de l'organisme (moyenne).

Tableau indiquant : 1° les intensités du rayonnement transmis à $0^{cm},5$, 1^{cm}, 2^{cm}, ..., 8^{cm} de profondeur pour 100 unités incidentes, dans un tissu de densité moyenne 1,05 (gélatine hydratée);

2° L'efficacité (¹) de ces rayonnements à chacune de ces profondeurs;

3° La dose moyenne fixée par une couche de 1^{mm} d'épaisseur de cette substance à chacune de ces profondeurs pour les 100 unités incidentes employées (dose efficace, à laquelle les effets physiologiques paraissent être proportionnels).

Comparaison des rayons non filtrés nᵒˢ 4, 5, 6, 7, 8 de Benoist
et n° 8 filtré par 1^{mm}, 2^{mm}, 3^{mm}, 4^{mm}, 5^{mm} d'aluminium.

Qualité du rayonnement incident.		Profondeur dans le tissu. 0 (à l'abordage).	$0^{cm},5$	1^{cm}	2^{cm}	3^{cm}	4^{cm}	5^{cm}	6^{cm}	7^{cm}	8^{cm}
N° 4.	Dose transmise (²)	100	65	43	22	13	8	5,2	3,8	2,6	1,8
	Efficacité	0,1000	0,0920	0,0835	0,0680	0,0539	0,0475	0,0450	0,0420	0,0405	0,0390
	Dose efficace	10	6,0	3,6	1,5	0,7	0,38	0,235	0,16	0,105	0,070
N° 5.	Dose transmise	100	72	53	32,5	21,9	15,5	11,6	8,8	7,0	5,5
	Efficacité	0,0770	0,0694	0,0621	0,0483	0,0395	0,0357	0,0320	0,0300	0,0285	0,0272
	Dose efficace	7,7	5,0	3	1,57	0,87	0,555	0,37	0,265	0,20	0,15
N° 6.	Dose transmise	100	78	63	44	33	26	21	17,2	14,4	12
	Efficacité	0,0580	0,0512	0,0450	0,0355	0,0288	0,0246	0,0224	0,0209	0,0195	0,0189
	Dose efficace	5,8	4,0	2,84	1,56	0,95	0,64	0,47	0,36	0,28	0,23
N° 7.	Dose transmise	100	81	68	50	39	32	26,5	22,8	19,7	17,2
	Efficacité	0,0480	0,0438	0,0380	0,0300	8,0246	0,0206	0,0188	0,0171	0,0157	0,0151
	Dose efficace	4,8	3,55	2,58	1,50	0,96	0,66	0,50	0,39	0,31	0,26
N° 8.	Dose transmise	100	83,2	69,9	52,7	42	34,8	29,5	25,5	22,3	19,6
	Efficacité	0,0432	0,404	0,0350	0,0280	0,0230	0,0192	0,0173	0,0157	0,0143	0,0137
	Dose efficace	4,32	3,28	2,45	1,48	0,97	0,67	0,51	0,40	0,32	0,27
N° 8 filtré par 1^{mm} Al.	Dose transmise	100	86,5	76,2	61,1	50,6	43,0	37,3	32,6	28,5	25,4
	Efficacité	0,0332	0,0304	0,0270	0,0217	0,0188	0,0169	0,0152	0,0143	0,0137	0,0132
	Dose efficace	3,32	2,63	2,07	1,33	0,95	0,73	0,57	0,47	0,39	0,335
N° 8 filtré par 2^{mm} Al.	Dose transmise	100	89,2	80,4	67,0	57,1	49,4	43,3	38,2	33,8	30,1
	Efficacité	0,0258	0,0239	0,0214	0,0185	0,0164	0,0152	0,0142	0,0135	0,0130	0,0126
	Dose efficace	2,58	2,14	1,72	1,24	0,94	0,75	0,614	0,518	0,442	0,382
N° 8 filtré par 3^{mm} Al.	Dose transmise	100	91	83,5	71,8	61,8	54,5	48,0	42,5	37,8	34,8
	Efficacité	0,0211	0,0200	0,0182	0,0162	0,0152	0,0140	0,0134	0,0130	0,0126	0,0124
	Dose efficace	2,11	1,82	1,52	1,165	0,935	0,767	0,646	0,553	0,478	0,424
N° 8 filtré par 4^{mm} Al.	Dose transmise	100	92,8	86,0	74.5	65,4	57,8	51,3	45,7	41,0	37,0
	Efficacité	0,0180	0,0170	0,0162	0,0149	0,0141	0,0135	0,0128	0,01255	0,0124	0,0123
	Dose efficace	1,8	1,58	1,39	1,11	0,925	0,778	0,66	0,575	0,510	0,455
N° 8. filtré par 5^{mm} Al.	Dose transmise	100	95	87	76,1	67,2	60	53,8	48,5	44	40,2
	Efficacité	0,01595	0,0152	0,01475	0,0139	0,01335	0,0128	0,0125	0,0124	0,0123	0,0122
	Dose efficace	1,595	1,445	1,285	1,06	0,90	0,77	0,67	0,60	0,54	0,49

(¹) L'efficacité est exprimée par un coefficient numérique. En multipliant la dose transmise, tombant sur l'élément anatomique considéré à la profondeur indiquée, par ce coefficient, on a la dose efficace.

(²) Les doses sont exprimées en unités fluoroscopiques (unités M). On peut employer toute autre unité.

Appliquons ces données à un exemple :

MM. Regaud et Nogier, au cours de leurs remarquables travaux sur les rayons filtrés et non filtrés, ont observé que 14 H incidents de rayons n° 7-8 filtrés par 4^{mm} d'Al donnent à peu près la même réaction cutanée que 5 H du n° 6 non filtré. Or, le coefficient d'efficacité du premier de ces rayonnements est, à l'abordage, de 0,018 et celui du second de 0,057 environ; la dose efficace dans le deuxième cas est de $5 \times 0,057 = 0,285$, et dans le premier cas de $14 \times 0,018 = 0,250$, nombres sensiblement égaux.

Toutes mes expériences personnelles, qu'il s'agisse de rayons filtrés ou non filtrés, tendent à établir, jusqu'ici tout au moins, que, à dose absorbée égale, les effets des rayons X de qualités variées sont égaux.

GÉOLOGIE. — *La découverte du Trias et du Jurassique dans les montagnes de Kopaïs (Grèce moyenne).* Note de M. **Carl Renz**, présentée par M. H. Douvillé.

Les calcaires, les schistes et les serpentines composant les montagnes au nord et à l'est de Kopaïs étaient rapportés jusqu'à présent sans exception par M. Bittner [1] au Crétacé. L'auteur, qui vient d'analyser ces dépôts, y a distingué le Trias, le Jurassique et le Crétacé.

La route de Larymna par la baie de Skroponeri au monastère de Hagia Pelagia (Monts Ptoon) donne une coupe et une idée très claire de la série sédimentaire. Les formations du Trias, du Jurassique et du Crétacé comprennent les termes suivants :

Le Trias est représenté par des dolomies claires ou blanchâtres, renfermant à leur partie supérieure des Gyroporelles et des Mégalodontes. Ces dolomies, formant les montagnes au sud et au sud-ouest de Larymna, sont surmontées en concordance par un système complexe et très puissant de calcaires noirs ou gris foncés, très pauvres en fossiles. Au niveau inférieur de ces calcaires il existe des Mégalodontes. Dans les horizons plus élevés apparaissent des Spongiomorphides, c'est-à-dire *Cladocoropsis mirabilis* Felix. Ce fossile était connu jusqu'à présent en Dalmatie dans des calcaires suprajurassiques, mais préthithoniques. La différence d'altitude entre le niveau à *Megalodon* et les couches à *Cladocoropsis mirabilis* est dans cette coupe, à peine inférieure à 300^{m}-400^{m}. Les calcaires à *Cladoco-*

---

(1) *Denkschr. Akad. Wiss., Wien*, 1880, Bd. 40.

ropsis helléniques ont donc le même âge que les couches à faciès identique de Dalmatie, c'est-à-dire qu'ils appartiendraient au Jurassique supérieur.

Les calcaires noirs à *Megalodon* de cette coupe sont situés sur la crête au nord-ouest de la baie de Skroponeri, tandis que les calcaires suprajurassiques à *Cladocoropsis mirabilis* contournent cette baie du Sud au Sud-Ouest. Entre cette masse de calcaires foncés et les calcaires gris à Rudistes (*Hippurites*, *Radiolites*, *Biradiolites*) dans les environs du monastère de Hagia Pelagia affleure le groupe des silex et des serpentines. Cette série sédimentaire se continue vers l'Ouest. Les calcaires suprajurassiques à *Cladocoropsis mirabilis* furent rencontrés par exemple à l'est-nord-est du village Pavlu, et les calcaires noirs à *Megalodon* au sud-ouest du village Martini. La même série de calcaires foncés montre en outre un grand développement dans les montagnes des Lykovuni et de Ktypa (Messapus), surmontée à l'Ouest également par le système complexe de serpentines et de silex.

La même disposition des couches s'observe aux monts Chlomos. Le massif de Chlomos consiste en dolomies blanchâtres, surmontées sur les pentes méridionales de la chaîne des monts Chlomos, vers la vallée longitudinale d'Exarchos, par des calcaires noirs à Mégalodontes, en bancs épais.

A la partie supérieure de la masse des calcaires foncés s'observent, au bord septentrional de la vallée d'Exarchos, les calcaires suprajurassiques à *Cladocoropsis mirabilis*. La vallée d'Exarchos est remplie de couches plus élevées, siliceuses en connexion avec des serpentines, qui représentent le soubassement des calcaires à Rudistes du versant opposé de la vallée d'Exarchos.

Les calcaires noirs à *Megalodon* sont vraisemblablement supratriasiques, peut-être aussi infraliasiques. Le mauvais état de conservation des Mégalodontes ne permet pas une détermination exacte.

Un autre gisement de calcaires noirs à *Megalodon* se trouve dans la gorge à l'ouest d'Agnaudi, c'est-à-dire dans les montagnes de Karya (Spartias) et de Golemi.

Les calcaires à *Cladocoropsis mirabilis* furent rencontrés également dans ces montagnes, par exemple à l'est de Karya, entre ce village et Guvali et au nord de Golemi. Ils paraissent de même dans les monts Saromata, comme entre Braulo et Glunista et entre Dernitza et Budonitza.

J'ai reconnu les mêmes calcaires à *Cladocoropsis mirabilis* Felix, il y a 2 ans, dans les monts Oeta (Xerovunihorst). M. Felix, l'auteur qui a

créé cette espèce, a eu l'obligeance de comparer mes échantillons du mont Oeta avec ses types originaux de Dalmatie.

Tous les affleurements mentionnés sont situés au nord du fossé de Kopaïs. Dans les montagnes au sud du fossé de Kopaïs se trouvent de même des calcaires suprajurassiques à Polypiers, c'est-à-dire les calcaires tithoniques de la crête culminante de Vardussia et du massif de Parnasse (Likeri). Ces calcaires gris contiennent en outre *Sphæractinia diceratina* Steinmann, *Ellipsactinia ellipsoidea* Steinmann et des Gastropodes, comme des Nérinées et Actæonines. Les mêmes calcaires tithoniques à Gastropodes, c'est-à-dire à Nérinées et à Actæonines (*Actæonina acuta* Orb.) constituent les calcaires culminants de Kiona.

Il s'ensuit que des calcaires suprajurassiques sont très répandus dans les montagnes de la Grèce moyenne, centrale et orientale. Le développement du faciès de Dalmatie se rencontre donc à l'est de la Grèce; celui du Jurassique de la zone ionienne remonte vers l'Italie.

Dans l'Argolide le Lias possède le faciès ionien, les horizons jurassiques plus élevés présentant le faciès jurassique de la Grèce orientale.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *La vitesse des glaciers en hiver et l'inanité de la théorie thermique de leur progression*. Note de M. J. Vallot, présentée par le Prince Roland Bonaparte.

La vitesse annuelle de progression des glaciers a fait l'objet de nombreuses études; mais le rapport entre la vitesse d'été et la vitesse d'hiver est totalement inconnu, les expériences qui ont été faites ayant été toutes viciées par des erreurs de technique.

La plupart du temps, on s'est contenté de suivre et de mesurer la marche d'un bloc erratique pendant une longue période; mais j'ai démontré que les changements de pente rencontrés par le bloc dans son excursion produisent des changements de vitesse correspondants qu'on a pris pour l'influence des saisons.

Le seul procédé légitime consiste à mesurer successivement pendant l'été, et ensuite pendant l'hiver, la vitesse de la même région du glacier, en ayant soin de rétablir les jalons rigoureusement sur la même ligne.

Ce procédé a été employé par Tyndall, il y a cinquante ans; mais son expérience a été viciée par cette circonstance que les deux mesures ont été faites à plusieurs années d'intervalle, au cours de la décroissance rapide du glacier. Or j'ai démontré que la vitesse varie avec les crues et que chaque diminution de 1^m dans le niveau de la Mer de Glace amène une diminution de 2^{cm} par jour dans la vitesse, de sorte que les expériences de Tyndall ne sont pas comparables entre elles.

J'ai entrepris de nouvelles mesures, pour lesquelles je me suis efforcé d'éviter les causes d'erreurs qui affectaient les expériences de mes devanciers.

En été 1912, j'ai établi en travers de la Mer de Glace, au Montanvert, une ligne droite formée d'une vingtaine de pierres numérotées, distantes entre elles de 20m environ. Ces repères mobiles ont été alignés au théodolite, et leurs distances ont été chaînées. La ligne avait une longueur de 350m et occupait la partie médiane du glacier, partie dont les divers points ont des vitesses peu différentes. L'expérience a duré du 6 août au 7 septembre, soit 32 jours, au bout desquels de nouvelles mesures ont permis de connaître l'espace parcouru par chacun des repères mobiles.

L'expérience a été reprise au cours de la saison froide qui a suivi immédiatement. Une ligne de piquets en bambous plantés dans la neige a été établie rigoureusement au même point le 29 décembre 1912. La position des repères mobiles a été mesurée le même jour et les mesures ont été reprises le 4 février, 37 jours après.

Le Tableau suivant donne la position des repères mobiles au commencement de chaque expérience et la vitesse de chacun d'eux en centimètres par jour. Les deux séries de repère étaient indépendantes, car les premiers étaient couverts de neige lorsque les seconds ont été établis.

Été.		Hiver.		Été.		Hiver.	
Distance à la station.	Vitesse en centimètres par jour.	Distance à la station.	Vitesse en centimètres par jour.	Distance à la station.	Vitesse en centimètres par jour.	Distance à la station.	Vitesse en centimètres par jour.
190	21,2	193	21,5	397	25,2	382	25,3
210	21,7	212	22,3	411	27,2	402	26,8
232	22,3	230	22,5	431	25,7	419	24,8
253	23,3	251	23,3	451	25,3	439	26,2
273	22,7	268	23,5	471	24,6	458	24,3
294	23,6	287	24,0	482	25,9	478	24,4
315	24,3	307	24,0	500	24,1	497	24,5
335	24,7	325	24,5	519	26,4	514	24,5
356	25,1	345	24,9	539	28,4	534	25,3
376	25,0	363	25,5				
				Moyenne....	24,6	Moyenne.	24,3

La moyenne donne 24,6 pour l'été et 24,3 pour l'hiver, en centimètres de vitesse par jour. L'erreur à craindre étant de 1cm, la concordance est remarquable. Le détail des chiffres montre qu'il ne s'agit pas d'un hasard de moyennes, mais bien de chiffres semblables sur tous les points de la ligne. On peut dire que la vitesse du glacier n'est pas sensiblement différente en été et en hiver.

Depuis trois siècles (Scheuchzer, 1708) le sujet est à l'étude et les glaciologues sont divisés sur la question de savoir si le glacier descend sur la

pente uniquement par son poids ou s'il progresse par dégel, avec introduction d'eau suivie de regel dans ses fissures. Mes expériences à la Mer de Glace ont établi divers caractères qui assimilent le glacier à un fleuve coulant dans son lit : le glacier coule parallèlement à ses rives et non en éventail; la vitesse de chaque point varie en raison de la pente; la vitesse augmente avec les crues, etc. D'un autre côté, Forel et Hagenbach ont établi que l'existence des fissures capillaires était limitée à l'écorce du glacier et que la masse était imperméable. J'ai signalé le même fait dans le tunnel du sommet du mont Blanc.

J'ai démontré que la partie du glacier couverte de moraines progresse avec la même rapidité que la partie découverte, bien que beaucoup moins échauffée. J'ai démontré aussi que les glaciers supérieurs, qui pourtant ont un mouvement très caractérisé, ne peuvent pas avoir des alternatives de dégel et regel, puisque la variation diurne ne pénètre pas à plus de 1^m de profondeur et que plus bas le glacier demeure au-dessous de zéro. J'ai fait voir ensuite que la variation annuelle ne pénètre pas au delà de 6^m à 7^m de profondeur, et que la masse des glaciers de grande altitude se trouve à des températures uniformes trop basses (jusqu'à $-13°$ et $-15°$) pour laisser supposer l'introduction de l'eau, même s'il existait des fissures capillaires.

Un seul indice de l'action de la chaleur restait encore, c'était l'augmentation de la vitesse en été. D'après les chiffres donnés ci-dessus, il paraît devenu certain que cette augmentation de vitesse n'existe pas. Toutes les objections sont tombées une à une. La théorie thermique s'écroule et paraît définitivement ruinée. Aucune variation calorifique, soit diurne, soit annuelle, ne peut pénétrer la masse interne du glacier, et celui-ci peut être considéré comme un fleuve qui s'écoule dans son lit sous la seule influence de la pesanteur.

M. **Barbieri** adresse une Note intitulée : *Étude anatomique sur la terminaison rétinienne du nerf optique dans la série des Vertébrés.*

(Renvoi à la Section d'Anatomie et Zoologie.)

A 4 heures et quart, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 4 heures trois quarts.

Ph. v. T.